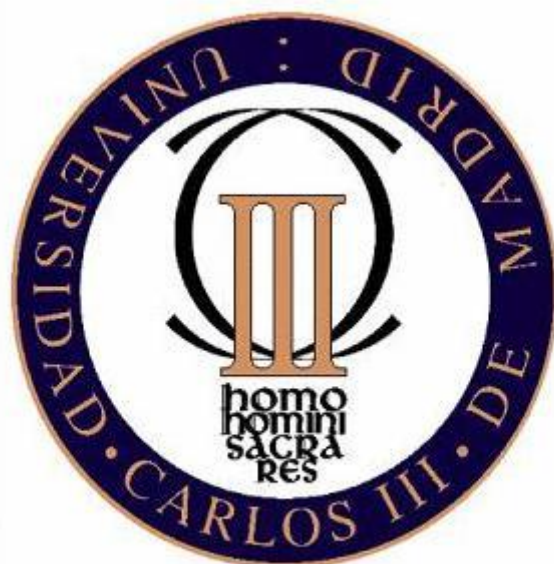


DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES E  
INGENIERIA QUIMICA

**UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID**

**ESCUELA POLITECNICA SUPERIOR**

**PROYECTO FIN DE CARRERA**



**ESTUDIO CINETICO DEL PROCESO DE CURADO  
ASOCIADO A LA REACCIÓN DE UN  
COMPLEJO DE INCLUSION DGEBA/ $\gamma$ -CD Y UNA AMINA**

**Autor:** Juan Carlos Flores Borrell

**Tutor:** Francisco Javier González-Benito

**Leganés, 2013**

## Agradecimientos

*A mi tutor Javier González, aunque más que tutor le considero amigo. Desde el primer año de carrera, en sus clases de Química I y en el equipo de baloncesto de la universidad, hasta mi último día como universitario juntos. Admiración sería la palabra para definir mi sentimiento hacia él.*

*Al tribunal, que me ha dedicado parte de su tiempo para poder finalizar mi carrera. Mención especial para Dania, quien me impartió docencia en mi segundo año universitario y colaboró para hacer más fácil mi paso por el laboratorio.*

*A mis padres, Juan Carlos y María Rosa, por inculcarme desde pequeño que el estudio es la mejor llave para el futuro y por su apoyo constante durante estos 7 intensos años de carrera.*

*A mi hermana Rosa, que siempre ha estado dispuesta a ayudarme y aconsejarme cuando más lo he necesitado.*

*A mis 3 mejores amigos de la infancia, Illán, Jordi y Javi, y a la última incorporación, Lolito. Por esos fines de semana que ayudaban para volver cada lunes con más fuerza.*

*A la que ha sido la mujer más importante en estos últimos dos años y medio, mi novia Rocío. La mejor persona que he conocido en toda mi vida.*

*A mis compañeros de carrera, por hacer que la estancia en la universidad fuera más divertida.*

# INDICE

	Página
<b>Capítulo 1. Introducción</b>	8
1.1. Objetivo general	11
1.2. Objetivo específico	11
<b>Capítulo 2. Fundamentos</b>	12
2.1. Polímeros termoestables	13
2.1.1. Tipos de materiales termoestables	13
2.1.2. Termoestables en base epoxi	14
2.1.3. Termoestables en base epoxi con aminas	15
2.2. Ciclodextrinas	17
2.3. Complejos de inclusión	19
2.4. Curado de las resinas epoxi	20
2.4.1. Seguimiento de las reacciones de curado	21
2.5. Análisis cinético de curado	22
2.5.1. Método isoconversional	22
2.5.2. Método autocatalítico	23
2.6. Técnicas de análisis de instrumentación	23
2.6.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	24
2.6.2. Región infrarrojo cercano	25
<b>Capítulo 3. Parte experimental</b>	26
3.1. Materiales empleados	27
3.1.1. DGEBA	27
3.1.2. MDAP	27
3.1.3. Ciclodextrinas	28
3.1.4. Complejo de inclusión $\gamma$ -CD/DGEBA	28
3.2. Preparación de muestras	29
3.2.1. Preparación del molde	29
3.2.2. Preparación del sistema DGEBA + MDAP	30
3.2.3. Preparación del sistema DGEBA + MDAP + Complejo	30
3.2.4. Preparación concentraciones iniciales	33
3.2.5. Sistema de calefacción (Horno SPECAC)	35
3.2.6. Tiempo de curado y postcurado	36
3.2.7. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	36
<b>Capítulo 4. Resultados y discusión</b>	37
4.1. Grado de conversión grupo epoxi	39
4.2. Energía de activación	47
4.2.1. Método isoconversional	47
4.2.2. Método autocatalítico	51
4.3. Grado de conversión grupo amino primario	57
4.4. Concentraciones de grupos epoxi y amino primario	62
4.5. Concentraciones de amina secundaria y terciaria	65
<b>Capítulo 5. Resumen de resultados más relevantes y conclusiones</b>	70
<b>Capítulo 6. Bibliografía</b>	72

## **INDICE DE FIGURAS**

<b>Figura 1.1.</b> Estructuras energéticamente estables asociadas al complejo de inclusión DGEBA: $\beta$ -CD) [6].....	10
<b>Figura 2.1.</b> Reacción de apertura de los anillos epoxídicos. ....	14
<b>Figura 2.2.</b> Estructura molecular del diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA). ....	15
<b>Figura 2.3.</b> Grupo epoxi u oxirano. ....	15
<b>Figura 2.4.</b> Reacciones de apertura de anillos oxirano por parte de los grupos amino primarios y secundarios de los agentes de curado en sistemas epoxi-amina .....	15
<b>Figura 2.5.</b> Reacción del proceso de poliadición propuesto por Horie y colaboradores [17]. ....	16
<b>Figura 2.6.</b> Reacción secundaria en el proceso de curado epoxi-amina entre grupos epoxi y grupos hidroxilo (eterificación) .....	16
<b>Figura 2.7.</b> A la izquierda, estructura molecular de $\alpha$ -Ciclodextrina. A la derecha, estructura molecular de $\beta$ -Ciclodextrina. ....	17
<b>Figura 2.8.</b> Estructura molecular $\gamma$ -Ciclodextrina .....	17
<b>Figura 2.9.</b> De izquierda a derecha, volúmenes específicos de la cavidad interior de $\alpha$ , $\beta$ y $\gamma$ -Ciclodextrina. ....	18
<b>Figura 2.10.</b> Cavidad interior de la ciclodextrina rellena por un monómero .....	19
<b>Figura 2.11.</b> Esquema de un espectrómetro interferométrico (no dispersivo) de transformada de Fourier: diagrama de la trayectoria óptica .....	24
<b>Figura 3.1.</b> Reacción de obtención de DGEBA y estructura química .....	27
<b>Figura 3.2.</b> Estructura química de la MDAP .....	28
<b>Figura 3.3.</b> Estructura química de la $\gamma$ -Ciclodextrina.....	28
<b>Figura 3.4.</b> Complejo de inclusión $\gamma$ -CD/DGEBA .....	29
<b>Figura 3.5.</b> Esquema del molde donde se realizan los curados .....	29
<b>Figura 3.6.</b> Esquema donde se representa la disposición de la muestra en el horno.....	35
<b>Figura 3.7.</b> Espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Spectrum GX .....	36
<b>Figura 4.1.</b> Representación de los 10 primeros espectros entre 4000 – 7500 $\text{cm}^{-1}$ del sistema 1: DGEBA + MDAP a 70°C.....	38
<b>Figura 4.2.</b> Representación de los 10 primeros espectros entre 4400 – 5200 $\text{cm}^{-1}$ del sistema 1: DGEBA + MDAP a 70°C.....	39
<b>Figura 4.3.</b> Demostración del valor prácticamente constante de la banda de referencia centrada en 4623 $\text{cm}^{-1}$ del sistema 1: DGEBA + MDAP a 70°C.....	40
<b>Figura 4.4.</b> Representación del primer espectro entre 4000 – 7500 $\text{cm}^{-1}$ del sistema 1: DGEBA + MDAP a 70°C.....	40
<b>Figura 4.5.</b> Representación de la banda epoxi (4530 $\text{cm}^{-1}$ ) y de referencia (4623 $\text{cm}^{-1}$ ) del sistema 1: DGEBA + MDAP a 70°C.....	41
<b>Figura 4.6.</b> Representación de las áreas de referencia y epoxi para el sistema 1: DGEBA + MDAP trazando la línea base a 70°C.....	41
<b>Figura 4.7.</b> Representación del grado de conversión de grupos epoxi en función del tiempo a 70°C .....	43
<b>Figura 4.8.</b> Representación del grado de conversión de grupos epoxi en función del tiempo para el sistema 1: DGEBA + MDAP a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C.....	43
<b>Figura 4.9.</b> Representación del grado de conversión de grupos epoxi en función del tiempo para el sistema 2: DGEBA + MDAP + 5% Complejo a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C .....	44
<b>Figura 4.10.</b> Representación del grado de conversión de grupos epoxi en función del tiempo para el sistema 3: DGEBA + MDAP + 10% Complejo a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C.....	44
<b>Figura 4.11.</b> Representación de las áreas amina, referencia y epoxi para el sistema 1: DGEBA + MDAP trazando la línea base a 70°C .....	45

<b>Figura 4.12.</b> Grado de conversión de grupos epoxi para los 3 sistemas a 55°C.....	46
<b>Figura 4.13.</b> Ejemplo de interpolación para la obtención del tiempo para un grado de conversión igual a 0.2.....	48
<b>Figura 4.14.</b> Representación del logaritmo natural del tiempo frente al inverso de la temperatura del sistema 2: DGEBA + MDAP + 5% Complejo a un grado de conversión igual a 0.1.....	49
<b>Figura 4.15.</b> Representación del logaritmo natural del tiempo frente al inverso de la temperatura del sistema 2: DGEBA + MDAP + 5% Complejo a diferentes grados de conversión.....	50
<b>Figura 4.16.</b> Representación del logaritmo natural del tiempo frente al inverso de la temperatura del sistema 1: DGEBA + MDAP a diferentes grados de conversión .....	50
<b>Figura 4.17.</b> Representación del logaritmo natural del tiempo frente al inverso de la temperatura del sistema 3: DGEBA + MDAP + 10% Complejo a diferentes grados de conversión.....	51
<b>Figura 4.18.</b> Representación de $\frac{d\alpha}{dt} \frac{1}{(1-\alpha)}$ en función del grado de conversión del sistema 2: DGEBA + MDAP + 5% Complejo a 70°C .....	53
<b>Figura 4.19.</b> Representación de $\frac{d\alpha}{dt} \frac{1}{(1-\alpha)}$ en función del grado de conversión del sistema 2: DGEBA + MDAP + 5% Complejo a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C .....	53
<b>Figura 4.20.</b> Representación del logaritmo natural de k en función del inverso de la temperatura del sistema 2: DGEBA + MDAP + 5% Complejo .....	54
<b>Figura 4.21.</b> Representación de $\frac{d\alpha}{dt} \frac{1}{(1-\alpha)}$ en función del grado de conversión del sistema 1: DGEBA + MDAP a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C.....	55
<b>Figura 4.22.</b> Representación de $\frac{d\alpha}{dt} \frac{1}{(1-\alpha)}$ en función del grado de conversión del sistema 3: DGEBA + MDAP + 10% Complejo a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C.....	56
<b>Figura 4.23.</b> Representación de la banda amina (4942 cm <sup>-1</sup> ) y de referencia (4623 cm <sup>-1</sup> ) del sistema 1: DGEBA + MDAP a 70°C.....	57
<b>Figura 4.24.</b> Representación del grado de conversión de grupos amino primario en función del tiempo para el sistema 1: DGEBA + MDAP a 70°C .....	59
<b>Figura 4.25.</b> Representación del grado de conversión de grupos amino primario en función del tiempo para el sistema 1: DGEBA + MDAP a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C .....	59
<b>Figura 4.26.</b> Representación del grado de conversión de grupos amino primario en función del tiempo para el sistema 2: DGEBA + MDAP + 5% Complejo a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C .....	60
<b>Figura 4.27.</b> Representación del grado de conversión de grupos amino primario en función del tiempo para el sistema 3: DGEBA + MDAP + 10% Complejo a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C ....	60
<b>Figura 4.28.</b> Grado de conversión de grupos amino primario para los 3 sistemas a 55°C.....	61
<b>Figura 4.29.</b> Representación de la concentración de grupos epoxi en función del tiempo para el sistema 1: DGEBA + MDAP a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C .....	62
<b>Figura 4.30.</b> Representación de la concentración de grupos epoxi en función del tiempo para el sistema 2: DGEBA + MDAP + 5% Complejo a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C.....	63
<b>Figura 4.31.</b> Representación de la concentración de grupos epoxi en función del tiempo para el sistema 3: DGEBA + MDAP + 10% Complejo a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C. ....	63
<b>Figura 4.32.</b> Representación de la concentración de grupos amino primario en función del tiempo para el sistema 1: DGEBA + MDAP a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C .....	64
<b>Figura 4.33.</b> Representación de la concentración de grupos amino primario en función del tiempo para el sistema 2: DGEBA + MDAP + 5% Complejo a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C. ....	64
<b>Figura 4.34.</b> Representación de la concentración de grupos amino primario en función del tiempo para el sistema 3: DGEBA + MDAP + 10% Complejo a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C ....	65

<b>Figura 4.35.</b> Representación de la concentración de grupos amino secundarios en función del tiempo para el sistema 1: DGEBA + MDAP a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C .....	66
<b>Figura 4.36.</b> Representación de la concentración de grupos amino secundarios en función del tiempo para el sistema 2: DGEBA + MDAP + 5% Complejo a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C .....	66
<b>Figura 4.37.</b> Representación de la concentración de grupos amino secundarios en función del tiempo para el sistema 3: DGEBA + MDAP + 10% Complejo a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C ....	67
<b>Figura 4.38.</b> Representación de la concentración de grupos amino terciarios en función del tiempo para el sistema 1: DGEBA + MDAP a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C .....	68
<b>Figura 4.39.</b> Representación de la concentración de grupos amino terciarios en función del tiempo para el sistema 2: DGEBA + MDAP + 5% Complejo a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C .....	68
<b>Figura 4.40.</b> Representación de la concentración de grupos amino terciarios en función del tiempo para el sistema 3: DGEBA + MDAP + 10% Complejo a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C ....	69

## **INDICE DE TABLAS**

<b>Tabla 3.1.</b> Concentración inicial de grupos epoxi .....	35
<b>Tabla 3.2.</b> Concentración inicial de grupos amino primario .....	35
<b>Tabla 4.1.</b> Grado de conversión de grupos epoxi, área de referencia y área epoxi en función del tiempo para el sistema 1: DGEBA + MDAP a 70°C .....	42
<b>Tabla 4.2.</b> Concentraciones iniciales de grupos epoxi en función de la temperatura .....	45
<b>Tabla 4.3.</b> Concentraciones iniciales de grupos amino primario para cada sistema en función de la temperatura. ....	46
<b>Tabla 4.4.</b> Grado de conversión en función del tiempo .....	47
<b>Tabla 4.5.</b> Tabla de tiempos a una temperatura y un grado de conversión específico del sistema 2: DGEBA + MDAP + 5% Complejo .....	48
<b>Tabla 4.6.</b> Tabla de logaritmo natural del tiempo e inverso de la temperatura para el sistema 2: DGEBA + MDAP + 5% Complejo.....	49
<b>Tabla 4.7.</b> Valores de la energía de activación del modelo isoconversional para los 3 sistemas .....	51
<b>Tabla 4.8.</b> Tabla de tiempos, grado de conversión de grupos epoxi y velocidad de reacción para el sistema 2: DGEBA + MDAP + 5% Complejo.....	52
<b>Tabla 4.9.</b> Constantes cinéticas $k_1$ y $k_2$ en función de la temperatura para el sistema 2: DGEBA + MDAP + 5% Complejo.....	54
<b>Tabla 4.10.</b> Valores de la energía de activación del modelo autocatalítico para el sistema 2: DGEBA + MDAP + 5% Complejo .....	55
<b>Tabla 4.11.</b> Valores de las constantes cinéticas a cada temperatura y valor de la energía de activación del modelo autocatalítico para los 3 sistemas.....	56
<b>Tabla 4.12.</b> Grado de conversión de grupos amino primarios, área de referencia y área epoxi en función del tiempo para el sistema 1: DGEBA + MDAP a 70°C .....	58



## RESUMEN

En este proyecto se estudia la cinética asociada a la reacción de curado de un nuevo monómero diepoxídico con una diamina convencional. En particular el monómero en cuestión es un complejo de inclusión, DGBA- $\beta$ -CD, procedente de la encapsulación del diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) en el interior del oligosacárido cíclico  $\beta$ -ciclodextrina ( $\beta$ -CD). La amina utilizada fue 1, 5 – diamino -2-metilpentano (MDAP).

Las matrices termoestables epoxídicas son una de las familias de polímeros más utilizadas gracias a sus buenas propiedades físicas, mecánicas y eléctricas. No obstante, su fragilidad, debido en general a su alto grado de entrecruzamiento, es quizás la característica a tener más en cuenta debido a que para muchas aplicaciones es necesario aumentar la tenacidad de estos materiales. Por tanto, una posible solución es su modificación. Uno de los métodos más empleados en el tratamiento de resinas epoxi es la inclusión de un modificador termoplástico que puede mejorar de forma notable la tenacidad de fractura sin disminuir las propiedades térmicas y mecánicas.

En este trabajo se ha realizado un estudio cinético tanto del sistema epoxi sin complejo como del sistema epoxi con complejo con objeto de averiguar las implicaciones de añadir parte del monómero en forma de complejo de inclusión en la reactividad final y cinética del proceso de curado epoxi-amina. El proceso de curado se ha realizado para 3 sistemas. En el primero se ha hecho reaccionar la resina epoxi DGEBA directamente con la amina MDAP. Para los sistemas restantes se han añadido a la mezcla de reacción distintos porcentajes en peso del complejo de inclusión; 5% para el segundo y un 10% para el tercero. En cada sistema se han preparado un total de 5 muestras y se han realizado los curados a cinco temperaturas, 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C finalizando en todos los casos con un proceso de postcurado a 150°C durante una hora.

La técnica de análisis instrumental empleada para realizar los seguimientos de los curados ha sido la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), utilizándose la región del infrarrojo cercano ( $7500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ). En particular se siguió la desaparición de grupos epoxi a partir de la disminución de la absorbancia asociada a la banda centrada a  $4530 \text{ cm}^{-1}$  y la desaparición de los grupos amino primarios a partir de la disminución de la absorbancia asociada a la banda centrada a  $4940 \text{ cm}^{-1}$ .

El análisis cinético se realizó mediante la utilización de dos modelos uno mecanístico y otro que se podría denominar de “conversión equivalente o isoconversional” pudiéndose obtener al final las energías de activación asociadas al proceso.



## ABSTRACT

In this project the kinetic associated with the curing reaction of a new diepoxide monomer with a conventional diamine is studied. In particular, the monomers used are: diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) and an inclusion complex formed by the encapsulation of DGEBA within the cyclic oligosaccharide  $\gamma$ -cyclodextrin ( $\gamma$ -CD). As the hardener of the epoxy based system 1, 5 - diamino-2-methylpentane (MDAP) was used.

Epoxy based thermosets belong to a family of the most used polymers due to its good physical, mechanical and electrical properties. However, their brittleness, generally due to their high degree of crosslinking, may be detrimental for certain applications, due to this efforts must be focused to increase or improve the toughness of these materials. A possible solution is to modify them. One of the methods most used is to prepare polymer blends by the addition of a thermoplastic modifier that can improve significantly the fracture toughness without decreasing the mechanical and thermal properties.

In this work, the effect of using different amounts of DGEBA- $\gamma$ CD inclusion complex on the epoxy-Amine cure kinetics was studied. The curing process was monitored isothermally by Fourier transformed infrared spectroscopy in the near range (FT-NIR). Spectra were recorded between 7500 and 4000  $\text{cm}^{-1}$ . In particular, the epoxy groups disappearance was monitored from the absorbance decrease associated with the band centered at 4530  $\text{cm}^{-1}$  while the disappearance of the primary amino groups was monitored from the decrease in absorbance associated with the band centered at 4940  $\text{cm}^{-1}$ .

Three systems were studied in which the epoxy:amine stoichiometry remained constant (0%, 5% and 10% by weight of complex DGEBA- $\gamma$ CD). Five samples were prepared and cured at five temperatures, 55 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C and 85 °C for every system. In all cases a post-curing process at 150 °C for one hour was carried out.

Kinetic analysis was performed using two models: mechanistic and the so-called isoconversional from which apparent activation energies associated with the cure process were obtained.



# CAPÍTULO 1. Introducción

---



Las resinas epoxi son unos materiales poliméricos ampliamente utilizados como adhesivos y como matrices poliméricas. Entre sus aplicaciones se pueden enumerar la industria aeroespacial, la aviación, las armas guiadas, la construcción, los barcos y otros vehículos, piezas de moldeo, recubrimiento, envasado y encapsulación de dispositivos semiconductores [1].

Estas resinas son el producto de la reacción entre un componente con grupos epoxi u oxirano (las moléculas de que está compuesta tienen en sus extremos grupos epoxi) y un endurecedor (un anhídrido o una multiamina, generalmente diamina) [2]. Como resultado de este proceso reactivo, denominado curado al producirse una reacción en la que se produce reticulación (polímero termoestable), el tamaño de las moléculas que se van formando va creciendo llegándose al final a un material termorígido. Durante todo este proceso ocurren una serie de fenómenos cuya aparición depende de las condiciones a las que se encuentre sometido el material. Estos fenómenos pueden ser por ejemplo la gelificación, la vitrificación y procesos de envejecimiento físico-químicos.

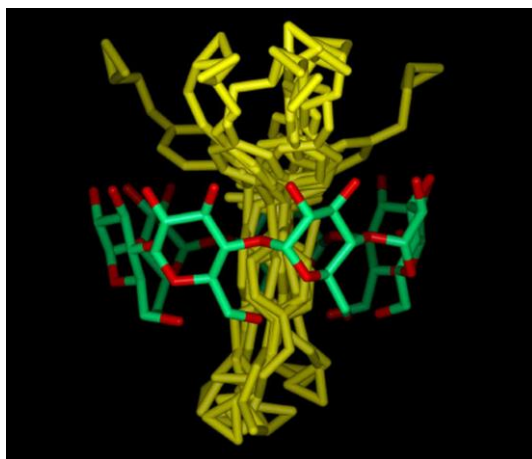
En las últimas tres décadas, las investigaciones en polímeros termoestables en base epoxi se han centrado principalmente en la mejora de su tenacidad mediante la incorporación de elastómeros y/o polímeros termoplásticos [3,4]. En la mayoría de los casos, se han estudiado diferentes cuestiones relacionadas con la miscibilidad y el efecto del modificador en el proceso de curado del material termoestable. Estos estudios son necesarios para comprender las prestaciones de los materiales finales.

La limitación más importante de la utilización de modificadores elastoméricos en las resinas epoxi es que la mejora de la tenacidad generalmente se obtiene a costa de reducir el rango de aplicación de otras propiedades, por ejemplo, en el caso que las exigencias mecánicas sean muy altas la temperatura máxima del proceso se verá reducida.

Debido a esto, se han propuesto como modificadores de tenacidad de termoestables epoxi polímeros termoplásticos con alta temperatura de transición vítrea como una alternativa para muchas aplicaciones [5]. No obstante, otra manera de lograr mejoras en el material termoestable epoxi, podría ser la de trabajar en el material a escala molecular, reforzando la estabilidad de los grupos funcionales y cadenas por la incorporación de otras moléculas, lo que podría proporcionar una mayor rigidez estructural y estabilidad química.

Un posible enfoque en este sentido podría ser cubrir varias partes de las cadenas en la estructura termoestable por medio de encapsulación supramolecular con un macrociclo. Siguiendo esta línea una primera etapa debería ser la síntesis de monómeros epoxi "blindados" por su encapsulación en otras moléculas que permitan dejar libres sus grupos reactivos oxirano. Esta nueva estructura termoestable puede afectar no sólo a la resistencia mecánica, sino también la resistencia a la degradación térmica.

En investigaciones anteriores se ha demostrado que los complejos que se forman entre el componente diepoxídico diglicidil éter de bisfenol A, DGEBA, y  $\beta$ - y  $\gamma$ -ciclodextrinas ( $\beta$ - and  $\gamma$ -CD), con estequiometrias 1:1, son muy estables en agua [6] En estos complejos, la parte aromática de DGEBA queda encerrada en la cavidad hidrofóbica del macrociclo mientras que los grupos epoxídicos permanecen fuera de ella, haciendo posible una posterior polimerización por la apertura de los anillos oxiranos con un agente de curado (ver Figura 1.1).



**Figura 1.1.** Estructuras energéticamente estables asociadas al complejo de inclusión DGEBA: $\beta$ -CD) [6].

En general, la cinética de los procesos de curado en sistemas epoxi debe ser conocida con el fin de optimizar la estructura final de estos materiales. Esta es la razón por la cual el efecto de la incorporación de diferentes modificadores en la mezcla de reacción epoxi ha sido el objetivo de muchos estudios. Es bien sabido que los aditivos poliméricos pueden afectar el progreso de curado epoxi [7-9]. Esta situación es esperada principalmente para sistemas polímero-epoxi de fase homogénea cuando el polímero permanece soluble en la resina epoxi antes y después de la reticulación, por ejemplo, al afectar a la reactividad de la resina epoxi y grupos amina y la viscosidad de la mezcla reactiva. Este último aspecto puede modificar la difusión de la región de control de este tipo de procesos de curado. Por tanto, se debe estudiar el progreso del curado en el tiempo y estudiar qué ocurre cuando se incorporan los nuevos modificadores dentro de las mezclas reactivas.

Con este precedente se va a estudiar una forma alternativa de conseguir mejoras en las propiedades finales del material por la incorporación de ciclodextrinas como estructura molecular para producir un material que se le puede llamar "termoestable supramolecular". En tal material el macrociclo envuelve, antes de la polimerización, parte del monómero epoxi a través de una asociación supramolecular estable, bajo la hipótesis de que esto puede proporcionar rigidez estructural adicional y estabilidad química y térmica.



Este proyecto se ha centrado en los complejos de  $\gamma$ -CD que se producen fácilmente en forma de polvo por precipitación a temperatura ambiente a partir de soluciones acuosas concentradas de CD con DGEBA líquida. El endurecedor empleado ha sido la amina alifática, 2-metil-1,5-diaminopentano (MDAP).

### 1.1. Objetivo general

Estudio de la cinética de reacción de curado del monómero diepoxídico procedente de la encapsulación del diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) en el interior del oligosacárido cíclico  $\gamma$ -ciclodextrina ( $\gamma$ -CD) con la diamina convencional, 1,5-diamino-2-metilpentano.

### 1.2. Objetivo específico

- Preparación de los materiales para la realización del estudio cinético.
- Seguimiento mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier del proceso de curado a distintas temperaturas.
- Análisis cinético y obtención de la Energía de activación mediante diferentes métodos.
- Comparación de sistemas de curado en función de la proporción de complejo en la mezcla reactiva.

## CAPÍTULO 2. Fundamentos

---



## 2.1. Polímeros termoestables

Los polímeros termoestables son aquellos que adquieren una forma permanente y son curados mediante una reacción química, no pueden ser fundidos ni remodelados, debido al proceso de crecimiento del retículo ocasionado por las reacciones que se producen, sino que se degradan o descomponen al ser calentados a temperaturas altas. Por ello los polímeros termoestables no pueden reciclarse. La mayoría están constituidos por una red covalente de átomos de carbono enlazados entre sí para formar un retículo tridimensional de gran tamaño.

Estos sistemas suelen ser líquidos viscosos que dan lugar, en un proceso de polimerización, a un sólido duro y frágil. Presentan cadenas cruzadas unidas covalentemente formando una red espacial completa, adquiriendo una estructura fija permanente durante el proceso de curado. El curado puede realizarse tanto por calentamiento durante tiempos preestablecidos como a temperatura ambiente, siendo el primero el más utilizado pues permite alcanzar uniones cruzadas óptimas y una mejora de en las propiedades finales. Uno de los inconvenientes que tienen estos sistemas es la contracción térmica que ocurre durante la fase de postcurado, ya que puede provocar tensiones internas en el material [10].

Las ventajas más características de los materiales termoestables para su aplicación en el mundo ingenieril son:

- Alta estabilidad térmica.
- Alta rigidez.
- Alta estabilidad dimensional.
- Resistencia a la fluencia y a la deformación bajo carga.
- Bajo peso
- Buenas propiedades como aislante eléctrico y térmico.

Por el contrario, una de sus limitaciones es la necesidad de realizar un proceso de curado cuya duración viene dada principalmente por la temperatura a la cual se realiza. La duración del curado disminuye al aumentar la temperatura, ya que aumenta la velocidad de la reacción química implicada, pero tiene un límite por encima del cual lo que se produce es una degradación térmica del material [11].

Podemos distinguir entre los siguientes tipos de materiales termoestables: Resinas Fenólicas, Poliester insaturado, Aminicas, Alílicas, Ácido Poliacrílico, Poliuretanos y Epoxi.

### 2.1.1. Tipos de materiales termoestables

Las resinas fenólicas se obtienen haciendo reaccionar fenol con formaldehído obteniéndose una resina novolaca si se utiliza una catálisis ácida; a esta resina se le añade posteriormente hexametilentetramina la cual descompone por la acción del calor y en presencia de humedad dando amoníaco y formaldehído, el cual reacciona con la resina novolaca para dar la estructura tridimensional.

Las resinas de poliéster insaturado se obtienen a partir de un producto inicial que es fruto de la condensación de ciertos ácidos orgánicos o anhídridos de ácidos (con dos o más grupos carboxílicos por molécula) con polioles (con dos o más grupos hidroxilo por molécula); contienen también un monómero de entrecruzamiento. A este producto inicial se le añade posteriormente un formador de radicales (un peróxido orgánico) y un acelerante, con lo cual se forma el retículo tridimensional de la resina.

Las resinas amínicas son el producto de la condensación de formaldehído con melanina y/o urea.

Las resinas alílicas son el resultado de la polimerización por radical libre de monómeros alílicos a través de sus dobles enlaces.

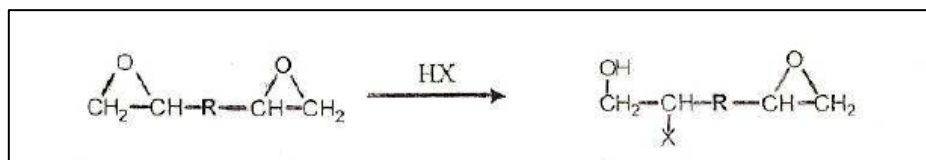
Las resinas de ácido poliacrílico se obtienen a partir de poliácidos que reaccionan intra o intermolecularmente para dar anhídridos que forman el retículo tridimensional.

Las resinas de poliuretanos son el resultado de la reacción de un poliol y etilenglicol con un diisocianato [12].

Las resinas epoxi, las analizaremos con mayor detalle en el siguiente apartado, pues es la elegida para el estudio de este proyecto.

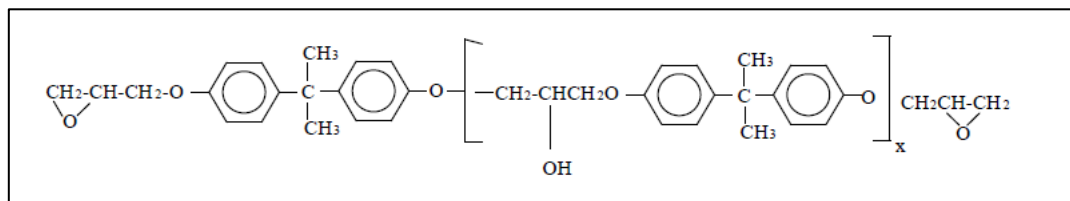
### 2.1.2. Polímeros termoestables en base epoxi

El resultado de la reacción de curado entre un monómero multifuncional epoxi con uno o más productos, denominados endurecedores, son los polímeros termoestables en base epoxi. Estos polímeros están formados por enlaces tipo éter y contienen más de un grupo epoxídico por molécula por lo que son estructuras entrecruzadas. Sus anillos epoxídicos se encuentran generalmente en posición terminal y son receptivos particularmente a donadores de protones dando como resultado la apertura del anillo epoxídico, también llamado anillo oxirano, tal como se observa en la Figura 2.1 [13].



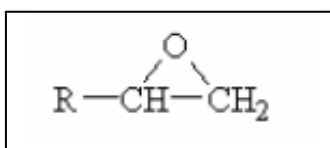
**Figura 2.1.** Reacción de apertura de los anillos epoxídicos.

Las resinas epoxi más empleadas son las derivadas de la molécula diglicidil éter de bisfenol A, DGEBA, cuya estructura se muestra en la figura 2.2 y será estudiada en el apartado 3.1.



**Figura 2.2.** Estructura molecular del diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).

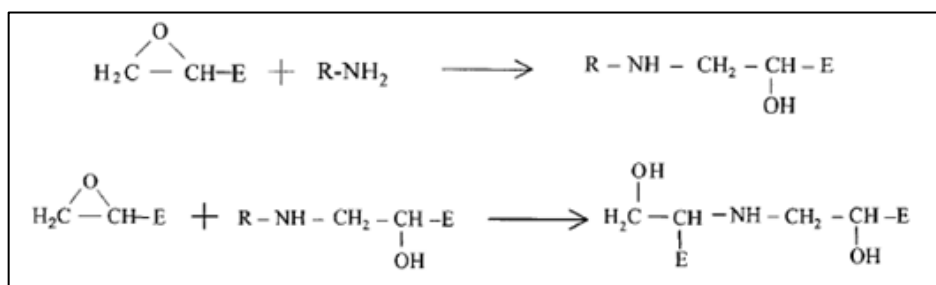
Las reacciones de polimerización de las resinas se realizan a través de sus grupos epoxi u oxirano (Figura 2.3) y/o de grupos hidroxilo (OH), utilizando como agentes de curado sistemas de entrecruzamiento. Dichos agentes de entrecruzamiento, encargados de unir las moléculas epoxi entre sí, pueden ser aminas (mono y polifuncionales) o ácidos [12].



**Figura 2.3.** Grupo epoxi u oxirano.

### 2.1.3. Termoestables en base epoxi con aminas

En el Figura 2.4 podemos observar un ejemplo de reacción de curado de una resina epoxi con una amina genérica, obteniéndose una red polimérica tridimensional amorfa [14-16]. En los sistemas tipo epoxi en los que se emplean aminas primarias o secundarias como agentes de entrecruzamiento la apertura del anillo oxirano se realiza a través de reacciones de poliadición al anillo oxirano, en las que un anillo epoxídico reacciona con un protón del grupo amino. Decimos que una mezcla es estequiométrica cuando la relación de grupos amino con grupos epoxi es 1:1. Estas reacciones pueden darse con grupos funcionales de la propia molécula (homopolimerización) o con agentes reactivos externos para dar lugar a una red entrecruzada, con o sin la intervención de un catalizador [13].



**Figura 2.4.** Reacciones de apertura de anillos oxirano por parte de los grupos amino primarios y secundarios de los agentes de curado en sistemas epoxi-amina.

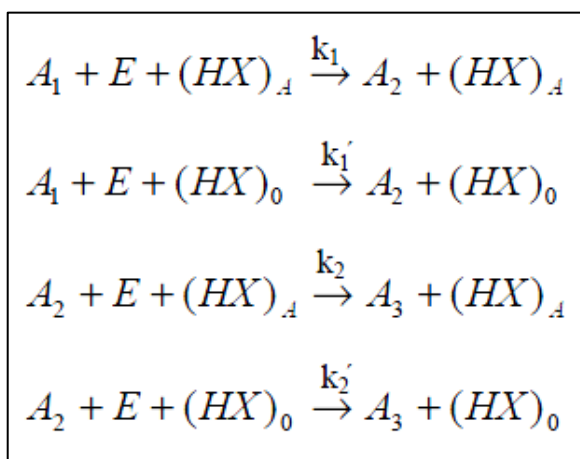
Inicialmente los dos hidrógenos de la amina presentan la misma reactividad, pero una vez que ha reaccionado el primero, la amina secundaria que se forma puede ser menos reactiva. En el caso de las aminas alifáticas tanto los hidrógenos primarios como los secundarios presentan aproximadamente la misma reactividad, pero en el



caso de las aminas aromáticas esto no ocurre, la reactividad de la amina secundaria es de dos a cinco veces menor que la de la primaria, este efecto se denomina *efecto sustitucional* [17].

Los grupos OH provenientes del agua, alcoholes, fenoles, ácidos, etc. catalizan la reacción de curado a través de la formación de un complejo trimolecular que facilita el ataque nucleófilo del grupo amino.

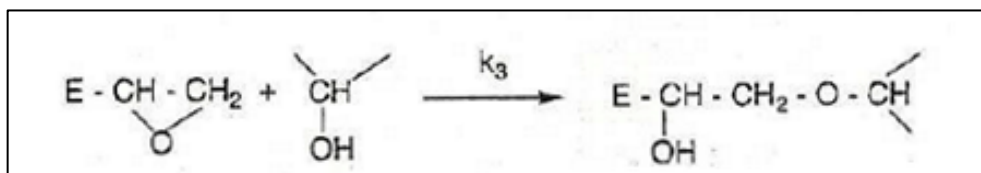
Horie y colaboradores [18] propusieron un esquema de cuatro reacciones en las que se consideran los efectos de los grupos hidroxilo o catalizadores en general en el proceso de curado de los sistemas epoxi-amina. Se refleja en la Figura 2.5.



**Figura 2.5.** Reacción del proceso de poliadición propuesto por Horie y colaboradores [17].

Donde E, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> y A<sub>3</sub> representan el grupo epoxi, amina primaria, secundaria y terciaria, respectivamente. (HX)<sub>0</sub> y (HX)<sub>A</sub> son la concentración de grupos hidroxilo (o catalizadores en general) que están presentes en el sistema inicialmente (0) y los que se forman por efecto de la reacción del grupo epoxi con la amina (A).

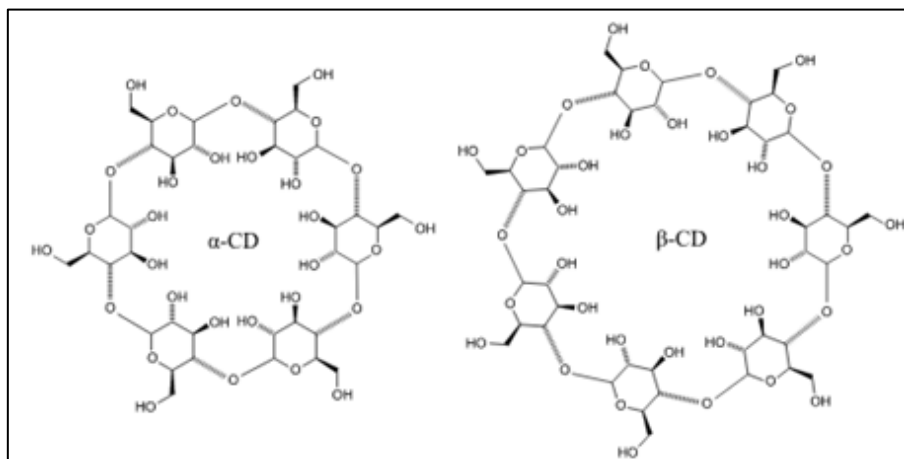
En general, cuando la concentración de grupos epoxi es igual o menor a la de grupos amino (NH) no se producen reacciones secundarias y cuando existe un exceso de grupos epoxi o cuando los grupos amino secundarios son poco reactivos, la reacción entre grupos oxirano y grupos hidroxilo (Figura 2.6), puede competir con las reacciones principales de apertura de anillo, modificando la relación estequiométrica inicial entre los grupos epoxi y amino [13].



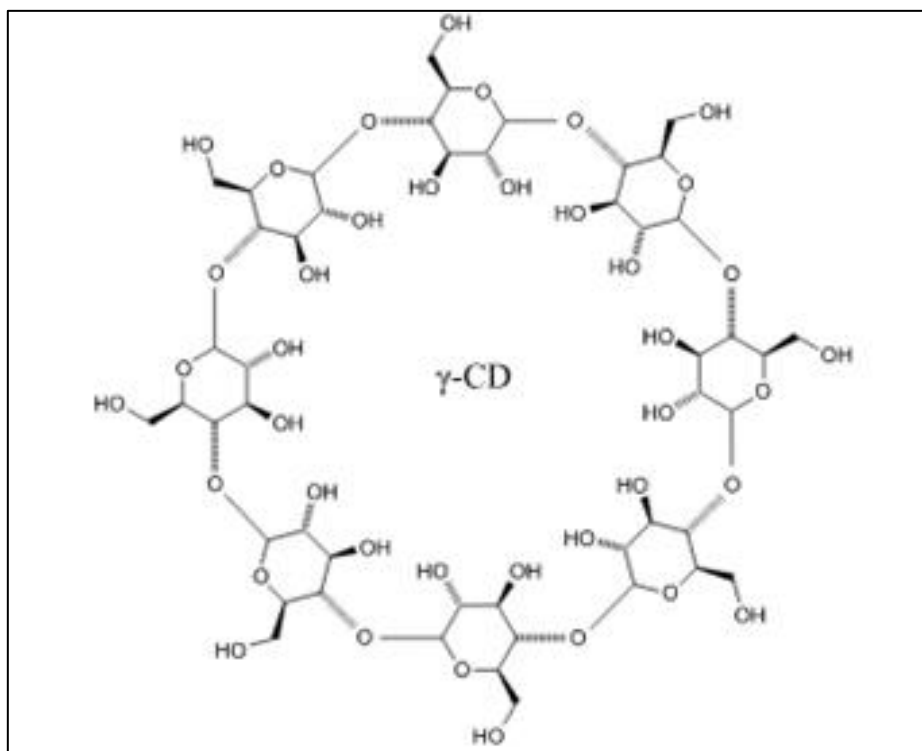
**Figura 2.6.** Reacción secundaria en el proceso de curado epoxi-amina entre grupos epoxi y grupos hidroxilo (eterificación).

## 2.2. Ciclodextrinas

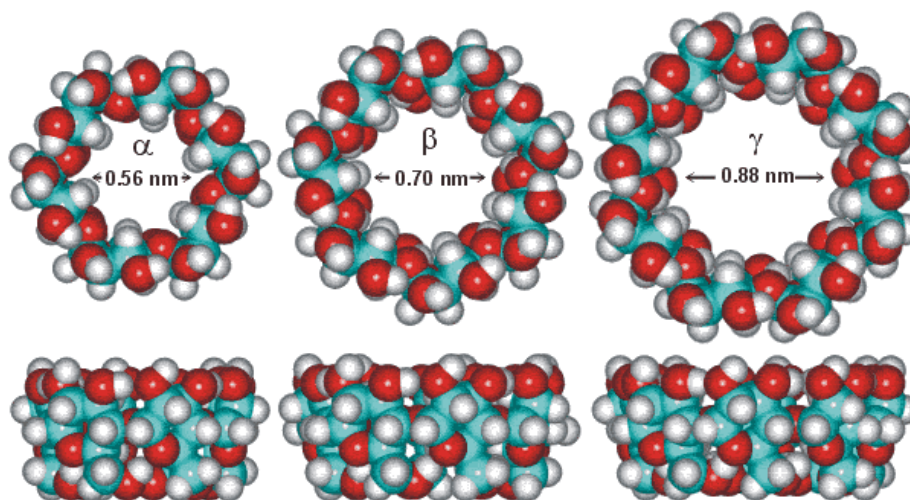
Las ciclodextrinas fueron descubiertas hace aproximadamente 100 años. Son compuestos macrocíclicos formados por varias unidades de glucosa. Se obtienen durante la degradación enzimática del almidón y consisten en una serie de oligosacáridos cíclicos formados por 6 ( $\alpha$ ), 7 ( $\beta$ ) u 8 ( $\gamma$ ) unidades de monómeros de glucosa (Figura 2.7, 2.8), que dan lugar a una estructura molecular toroidal, rígida y con una cavidad interior de volumen específico (Figura 2.9).



**Figura 2.7.** A la izquierda, estructura molecular de  $\alpha$ -Ciclodextrina.  
A la derecha, estructura molecular de  $\beta$ -Ciclodextrina.



**Figura 2.8.** Estructura molecular  $\gamma$ -Ciclodextrina



**Figura 2.9.** De izquierda a derecha, volúmenes específicos de la cavidad interior de  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ -Ciclodextrina.

Debido a su estructura circular y la posición particular de los grupos hidroxilos (OH), la ciclodextrina es anfifílica y tiene, por ende, dos zonas con propiedades distintas. Una zona interior hidrofóbica y una zona exterior hidrofílica. Esta estructura le proporciona la capacidad de formar complejos con otras moléculas de muy diversa naturaleza. Otra de sus características más importante es la estabilidad térmica.

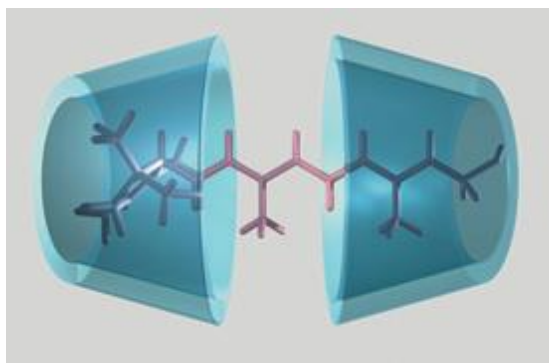
Gracias a sus múltiples propiedades, se están realizando numerosos trabajos de investigación, patentes y conferencias en diferentes campos de aplicación. La alimentación y la cosmética se llevan el mayor porcentaje pero también cabe destacar sus aplicaciones en las industrias farmacéutica y textil [20].

Una de las principales aplicaciones de las ciclodextrinas en la química supramolecular ha sido en el diseño de enzimas artificiales a partir de los años 60 por Tabushi, Bender y Breslow [21-23]. Existen algunos casos notables en los que la sustitución de grupos hidroxilo por ciertos grupos funcionales ha permitido obtener enzimas artificiales con una actividad catalítica superior a la enzima natural [24].

Otras aplicaciones de las ciclodextrinas que han motivado un gran desarrollo de la química supramolecular, es su utilización como sistemas de transporte selectivo de sustratos a través de las membranas biológicas [25]. También se ha empleado la modificación selectiva de todos los hidroxilos primarios o secundarios por grupos apolares, obteniéndose derivados anfifílicos capaces de formar monocapas en la interfase de una disolución y en estado sólido, a través de procesos de auto-organización con diversas aplicaciones [23].

### 2.3. Complejos de inclusión Ciclodextrinas.

La característica más interesante de las CDs es su capacidad de formar complejos de inclusión estables [26] (Figura 2.10) con una amplia variedad de compuestos de distinto peso molecular, tanto de naturaleza no polar (hidrocarburos), como de naturaleza polar (ácidos carboxílicos y aminas) y con grandes posibilidades de dar lugar a fenómenos de reconocimiento de macromoléculas en sistemas biológicos.



**Figura 2.10.** Cavidad interior de la ciclodextrina rellena por un monómero.

Si a la cavidad interior la denominamos receptor y la molécula huésped sustrato, es de notar que la inclusión apenas afecta la estructura y funcionalidad de los sustratos, aunque puede provocar alguna ligera deformación del receptor siempre y cuando el tamaño y la forma de ambos sea compatible. Si el sustrato posee grupos polares capaces de formar puentes de hidrógeno con los grupos hidroxilo, la interacción será más fuerte y, por tanto la estructura más estable.

La naturaleza y contribución de las diferentes interacciones que toman parte en la formación de los complejos de inclusión no son enteramente conocidas, aunque la mayoría de los autores consideran como más importantes las siguientes [22]:

1. Interacciones hidrofóbicas.
2. Formación de enlaces por puente de hidrógeno entre los centros polares de las moléculas.
3. Interacciones de Van der Waals.
4. Liberación de energía por sustitución o desplazamiento de moléculas de agua de la cavidad por el sustrato apolar.
5. Energía liberada por cambios conformacionales.
6. Interacciones dipolares y dispersivas.
7. Interacciones electrostáticas

El proceso de formación de complejos de inclusión provoca variaciones reversibles en las propiedades físico-químicas de la molécula huésped como la solubilidad en agua, volatilidad, fotosensibilidad, corrimientos químicos en RMN y la intensidad y posición de las bandas de sus espectros de absorción y de fluorescencia [27], los cuales son muy útiles para detectar la inclusión y determinar sus parámetros cinéticos y termodinámicos. Esta última propiedad será la que estudiaremos en este trabajo [28-29].

## 2.4. Curado de las resinas epoxi.

Durante el proceso de polimerización del sistema epoxi-amina ocurren dos transformaciones importantes en la mezcla reactiva, que son la gelificación y la vitrificación. Ambas dependen del grado de conversión de la reacción,  $\alpha$ , definido como la fracción particular de grupos reactivos que han reaccionado en un tiempo determinado y refleja el avance de la reacción. La conversión se define habitualmente en términos de la concentración de grupos epoxi presentes en el sistema, mediante la ecuación 2.1:

$$\alpha_{epoxi} = \frac{e_0 - e_t}{e_0} \quad (2.1)$$

donde  $e_0$  y  $e_t$  son las concentraciones de los grupos epoxi presentes en el sistema a un tiempo de curado 0 y  $t$ , respectivamente. La cantidad de grupos epoxi presente en cualquier instante de la reacción se puede determinar por espectroscopía infrarroja.

A escala molecular, la gelificación se corresponde con el paso de moléculas discretas, lineales o ramificadas a un polímero entrecruzado de peso molecular infinito, involucrando un cambio brusco del sistema. La gelificación tiene lugar a una conversión particular de los grupos funcionales epoxi-amino denominada conversión en el punto gel o  $\alpha_{gel}$ , manifestándose como un estado en el cual la viscosidad se vuelve infinita, aumenta el módulo elástico y se presenta en el medio una fracción insoluble denominada gel [13,17].

Teniendo en cuenta el tratamiento sobre la gelificación de Flory [30] y Stockmayer [31] se llega a la conclusión de que la conversión crítica de gelificación es independiente de la temperatura y sólo depende de la naturaleza del sistema epoxi-amina. La conversión en el punto gel para un determinado sistema varía con la funcionalidad de los constituyentes y su estequiometría, según la ecuación (2.2)

$$\alpha_{gel} = \left[ \frac{1}{(f_e - 1)(f_a - 1)r} \right]^{1/2} \quad (2.2)$$

Donde  $f_e$  y  $f_a$  son las funcionalidades de los componentes epoxi y amino, respectivamente y  $r$  es la relación estequiométrica entre hidrógenos activos de los grupos amino y los grupos epoxi presentes en la mezcla inicial.

En el inicio de la reacción de curado la mezcla es un medio fluido y la cinética de las reacciones está controlada por la concentración de los reactivos (control químico). A medida que se van formando cadenas ramificadas nos acercamos a un punto crítico, el punto gel en el cual se obtiene una red tridimensional infinita. Cuando la diferencia entre la temperatura de curado y la temperatura de transición vítrea del sistema en reacción va disminuyendo, las reacciones empiezan a estar controladas por difusión, debido a un descenso brusco de la movilidad molecular.

La vitrificación es la transformación a partir de un estado fluido gomoso a un estado sólido, que se produce cuando la temperatura de transición vítrea de la mezcla reactiva,  $T_g$ , se iguala a la temperatura de curado. Por tanto, el tiempo de vitrificación de un sistema a una determinada temperatura, es el tiempo al cual la  $T_g$  del sistema se iguala a la temperatura de curado, una vez superado este instante, la  $T_g$  del sistema supera a la temperatura de curado.

Para alcanzar un mayor grado de conversión debemos aumentar la temperatura, ya que después de la vitrificación es difícil que se den más reacciones químicas, a lo que se denomina el post curado de la reacción [17].

#### 2.4.1. Seguimiento de las reacciones de curado

Una de las técnicas más empleadas para el seguimiento de las reacciones de polimerización en sistemas de tipo epoxi ha sido la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). La concentración de los grupos epoxi presentes en el sistema epoxi en cualquier instante de la reacción de curado puede obtenerse mediante espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier mediante la obtención del valor de absorbancia asociado a bandas de absorción infrarroja específicas del grupo oxirano [32-33]. Este estudio puede llevarse a cabo tanto en la región del infrarrojo medio como en la del infrarrojo cercano y se basa en la evolución de la absorbancia de algunos grupos reactivos en función del tiempo, típicamente de los anillos oxirano del DGEBA y de los grupos amino del agente endurecedor, que reflejan la reacción de curado del sistema. A partir de los cambios en el área de estas bandas es posible calcular el grado de la reacción de curado, generalmente en términos de la conversión de los grupos epoxi, aplicando ecuaciones del tipo 2.3:

$$\alpha_{epoxi} = \frac{\frac{A_{E,0}}{A_{R,0}} - \frac{A_{E,t}}{A_{R,t}}}{\frac{A_{E,0}}{A_{R,0}}} \quad (2.3)$$

donde  $A_{E,0}$  y  $A_{R,0}$  se refieren a las áreas iniciales (a tiempo de curado,  $t=0$ ) de la banda de la epoxi y de una banda de referencia (que no varía durante el proceso de curado), respectivamente, y  $A_{E,t}$  and  $A_{R,t}$  se refieren a los valores correspondientes a un tiempo de curado  $t$ .

Para reforzar el estudio, se puede realizar el seguimiento de curado de los grupos amina primarios, de forma similar al de los grupos epoxi. En la ecuación 2.4 se muestra la formula a seguir:

$$\beta_{Amina} = \frac{\frac{A_{A,0}}{A_{R,0}} - \frac{A_{A,t}}{A_{R,t}}}{\frac{A_{A,0}}{A_{R,0}}} \quad (2.4)$$

donde  $A_{A,0}$  y  $A_{R,0}$  se refieren a las áreas iniciales (a tiempo de curado,  $t=0$ ) de la banda del grupo amina primario y de una banda de referencia (en nuestro caso, la elegida será la misma que para el grupo epoxi), respectivamente, y  $A_{A,t}$  and  $A_{R,t}$  se refieren a los valores correspondientes a un tiempo de curado  $t$ .

La principal desventaja del uso de la espectroscopia infrarroja y otros métodos tradicionales como la calorimetría diferencial de barrido, DSC, para realizar el seguimiento del curado de estos sistemas es la falta de sensibilidad a medida que progresa la reacción. Las propiedades que se miden son extensivas (depende de la cantidad de materia que da lugar a la respuesta) por lo que disminuye la fiabilidad del resultado obtenido a altos grados de conversión. Por este motivo es necesario el empleo de la espectroscopia de fluorescencia, adecuado para realizar seguimientos “in-situ” y de forma no destructiva del proceso [32,34-40].

## 2.5. Análisis cinético del curado

El análisis cinético de la reacción de curado de un material termoestable trata de estudiar cómo influye la temperatura y el tiempo de curado en el grado de conversión  $\alpha$ , la cual se obtiene como se indicó en el apartado 2.3.

$$\alpha_{epoxi} = \frac{e_0 - e_t}{e_0} \quad (2.5)$$

De manera experimental se descubrió que si tanto la temperatura como la presión se mantienen constantes, la expresión de la variación del grado de conversión respecto del tiempo es la siguiente:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (2.6)$$

Donde  $k$  es la constante de la velocidad de reacción y  $f(\alpha)$  una función del grado de conversión.  $k$  depende de la temperatura y suele considerarse que esta dependencia sigue la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.7)$$

Donde  $k_0$  es una constante denominada factor de frecuencia,  $R$  es la constante de los gases (8.314 J/mol·K) y  $E$  es la energía de activación del proceso.  $E$  y  $k_0$  son independientes de la temperatura.

La expresión de  $f(\alpha)$  depende del mecanismo por el que se desarrolla la reacción de curado:

- Modelo isoconversional, donde:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot (1 - \alpha)^n \quad (2.8)$$

- Modelo autocatalítico, donde:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_2 + k_1 \cdot \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (2.9)$$

### 2.5.1. Método isoconversional

El método isoconversional se caracteriza por tener la máxima velocidad de reacción justo al comienzo del proceso. La hipótesis en la que se basa este modelo es



que la velocidad de conversión y la cantidad de material que todavía no ha reaccionado son proporcionales, obteniendo la ecuación:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (2.10)$$

Donde  $n$  es el orden de reacción y en nuestro estudio será igual a 1. Si integramos la ecuación 2.5, tomando como condición de contorno que para  $t=0$ ,  $\alpha=0$ :

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k \int_0^t dt \quad (2.11)$$

Obtenemos la siguiente expresión:

$$\ln t = C + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.12)$$

Donde  $C$  es una constante de integración.

Por tanto, si para cualquier valor del grado de conversión, se representa el valor del logaritmo natural del tiempo en función de la inversa de la temperatura, tendremos una recta cuya pendiente es  $E_a/R$ , siendo  $R$  un valor constante podremos hallar el valor de la energía de activación.

### 2.5.1. Método autocatalítico

El método autocatalítico tiene dos constantes cinéticas ( $k_1$  y  $k_2$ ) y dos órdenes de reacción ( $n$  y  $m$ ) y se utiliza para estudiar la cinética de curado en sistemas diepoxi-diamina. La ecuación que las relaciona es la siguiente:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_2 + k_1 \cdot \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (2.13)$$

La hipótesis empleada para este método es que los órdenes de reacción sean igual a 1 ( $n=m=1$ ) lo que daría lugar a la ecuación:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_2 + k_1 \cdot \alpha)(1 - \alpha) \quad (2.14)$$

Si representamos  $\frac{d\alpha}{dt} \frac{1}{(1-\alpha)}$  en función de  $\alpha$  obtenemos la ecuación de una recta cuya ordenada en el origen es la constante cinética  $k_2$  y la pendiente  $k_1$ :

$$\frac{d\alpha}{dt} \frac{1}{(1-\alpha)} = k_2 + k_1 \cdot \alpha \quad (2.15)$$

Teniendo en cuenta que  $k_1$  y  $k_2$  son las constantes de Arrhenius y siguen la ecuación 2.6, la energía de activación es la pendiente de la representación del logaritmo natural de  $k_i$  ( $i = 1, 2$ ) frente al inverso de la temperatura.

$$\ln(k_i) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (2.16)$$

## 2.6. Técnicas de análisis de instrumentación

La instrumentación infrarroja puede ser de dos tipos:



- Instrumentos dispersivos: usan un prisma, rejilla o red de difracción para la selección de frecuencia de la radiación.
- Instrumentos no dispersivos: usan filtros de interferencia, fuentes de laser sintonizable o un interferómetro (Infrarrojo por transformada de Fourier, FTIR).

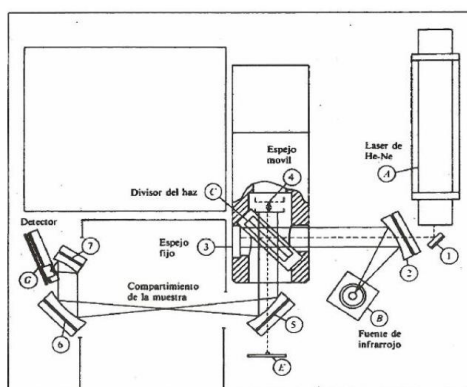
La instrumentación elegida ha sido la no dispersiva (FTIR) cuyas ventajas frente a las dispersivas son las siguientes:

1. Simplicidad mecánica: sólo existe un componente en movimiento (el espejo móvil).
2. Elevada sensibilidad y velocidad (ventaja de Fellgett). Todas las frecuencias se miden simultáneamente. Un espectro completo se puede obtener en un espacio de tiempo muy corto, pudiéndose tomar muchos barridos para realizar promedios y reducir el ruido.
3. Mayor flujo de energía (ventaja de Jacquinot)
4. Utiliza un láser como referencia interna (ventaja de Connes). La calibración en frecuencias del interferómetro es muy precisa y estable, al utilizar un láser de He-Ne
5. Elimina la luz difusa. Debido a cómo el interferómetro modula cada frecuencia, no hay equivalente en un FTIR a la luz difusa en los sistemas dispersivos.
6. Resolución constante a todas las frecuencias.
7. Ausencia de discontinuidades en el espectro, al no haber cambios de red de difracción.
8. No hay contribuciones debidas a la reemisión de la muestra, al encontrarse ésta detrás del interferómetro y su emisión no ser modulada por éste [40].

### 2.6.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier está basada en el interferómetro de Michelson de barrido (aplicable en todo el intervalo de frecuencias) y en las transformadas de Fourier.

Para una mejor comprensión de este tipo de interferómetro se ha detallado la explicación del funcionamiento y mostrado su esquema en la Figura 2.11.



**Figura 2.11.** Esquema de un espectrómetro interferométrico (no dispersivo) de transformada de Fourier: diagrama de la trayectoria óptica.

Los interferómetros de Michelson modulan cada longitud de onda infrarroja permitiendo que todas alcancen el detector durante el tiempo de medida. Consta de un espejo móvil (4), un espejo fijo (3) y un divisor de haz C. La radiación de la fuente de infrarrojo (B) es colimada por un espejo (2) y el rayo resultante se divide en el divisor de haz; la mitad del rayo pasa al espejo fijo (3) y la otra mitad se refleja sobre el espejo móvil. Después de reflejarse, los dos haces se recombinan en el divisor de haz dando lugar a una serie de interferencias constructivas o destructivas en función de la diferencia de caminos ópticos recorridos por los haces o desfase ( $\xi$ ), si la diferencia de camino entre ambos haces es un múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación, al recombinarse darán lugar a una interferencia constructiva, y la intensidad que llega a la muestra y al detector será máxima, por el contrario, si la diferencia de caminos es un número semientero de la longitud de onda, entonces la interferencia será destructiva y la intensidad detectada será mínima. Para una velocidad de espejo constante la intensidad de la radiación emergente, a una longitud de onda particular, se modula sinusoidalmente de manera regular. En el caso de una fuente de banda ancha el rayo emergente es una mezcla compleja de modulación de frecuencias que, después de pasar a través del compartimento de la muestra, se enfoca sobre el detector (G). La señal de este detector se muestrea a intervalos precisos durante el barrido del espejo. Tanto la rapidez de muestreo como la velocidad del espejo se controlan mediante una señal de referencia incidente en un detector (E), que se produce por la modulación de un rayo láser de helio-neón (A) [42].

### 2.6.2. Región Infrarrojo cercano

Mediante las aplicaciones y la instrumentación de medida se ha dividido la región infrarroja en 3 intervalos de frecuencia:

- Infrarrojo lejano:  $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ .
- Infrarrojo intermedio:  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ .
- Infrarrojo cercano:  $7500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ .

En este estudio se ha seleccionado la región del infrarrojo cercano puesto que se ha realizado el seguimiento de las bandas  $4530\text{ cm}^{-1}$  y  $4940\text{ cm}^{-1}$ . En esta región, debido a que las bandas son sobretonos o combinaciones, sus absorbancias molares son pequeñas y los límites de detección son del orden del 0.1%.

En contraste con la espectroscopia de IR medio, la de IR cercano es menos útil para la identificación, y más útil para el análisis cuantitativo de compuestos que contengan agrupaciones funcionales con hidrógenos unidos a carbonos, nitrógenos y oxígenos.

Algunas aplicaciones incluyen la determinación de agua en una variedad de muestras como glicerol, hidrazina, películas orgánicas, y ácido nítrico fumante. También es una valiosa técnica para la identificación y determinación de aminas primarias y secundarias en presencia de aminas terciarias en mezclas[43].

## CAPÍTULO 3. Parte experimental

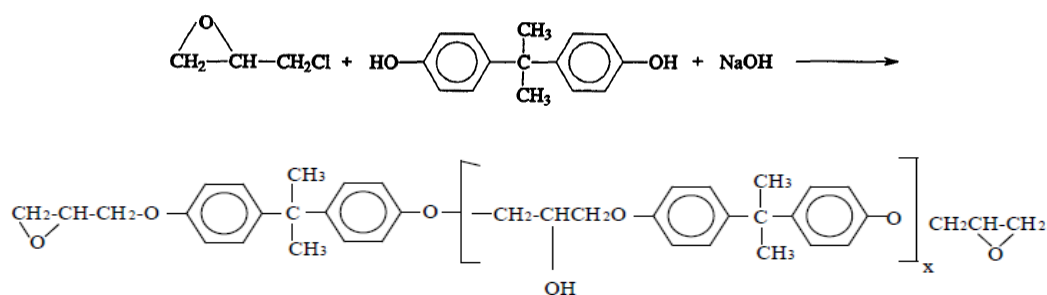
---

### 3.1. Materiales empleados

El sistema polimérico estudiado en este proyecto proviene del curado conseguido mediante la reacción entre dos componentes, un diepoxi, diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), y una diamina, el denominado endurecedor 1, 5 – diamino -2-metilpentano (MDAP) en proporciones estequiométricas. Se estudió el efecto de la incorporación de parte del componente diepoxídico en forma de complejo de inclusión formado por DGEBA y  $\gamma$ -ciclodextrina ( $\gamma$ -CD). A continuación se detallan las propiedades de cada material.

#### 3.1.1. DGEBA

El diglicidil éter de bisfenol A, DGEBA (ver estructura química en Figura 3.1) es una de las sustancias más utilizadas para obtener polímeros termoestables en base epoxi. Se obtiene a partir de la reacción entre la epiclorhidrina y el 2,2-bis-(4-hidroxifenil) propano (también llamado bisfenol A):



**Figura 3.1.** Reacción de obtención de DGEBA y estructura química.

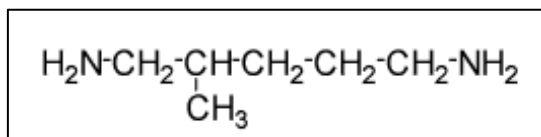
En principio, el número de grupos epoxi por molécula de DGEBA debería ser 2. Sin embargo, en la práctica este número algo más pequeño debido a la hidrólisis de parte de los grupos epoxi por el agua originada durante la reacción. Se pueden formar además otros productos debido a una deshidrocloración incompleta o una adición anormal de la epiclorhidrina, que pueden tener una gran influencia en las propiedades de los polímeros en base epoxi que se obtienen posteriormente.

Las características del DGEBA utilizado en este proyecto son:

- Suministrador: Aldrich.
- Masa molecular promedio en número:  $M_n = 340.41$  g/mol.
- Equivalente epoxi nominal: 174.5
- Densidad (a  $T = 25^\circ\text{C}$ ):  $\rho = 1.16$  g/cm<sup>3</sup>.

#### 3.1.2. MDAP

La diamina seleccionada para este proyecto ha sido 1, 5 – diamino -2-metilpentano (MDAP), la estructura se muestra en la Figura 3.2:



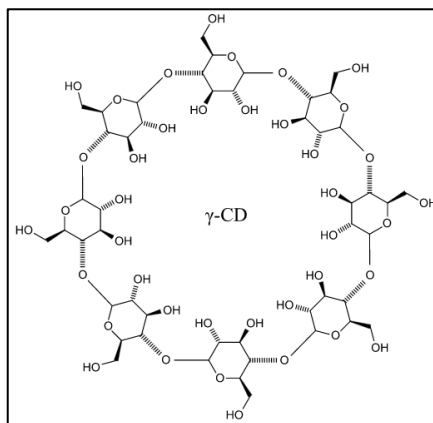
**Figura 3.2.** Estructura química de la MDAP.

Las características de la diamina utilizada en este proyecto son:

- Suministrador: Aldrich.
- Masa molecular:  $M_n = 116.20 \text{ g/mol}$ .
- Densidad (a  $T = 25^\circ\text{C}$ ):  $\rho = 0.86\text{g/cm}^3$ .

### 3.1.3. Ciclodextrinas

En este proyecto se ha empleado  $\gamma$ -ciclodextrina,  $\gamma$ -CD, cuya estructura se representa en la Figura 3.3.



**Figura 3.3.** Estructura química de la  $\gamma$ -Ciclodextrina.

Las características de la ciclodextrina utilizada en este proyecto son:

- Suministrador: Wacker.
- Masa molecular:  $M_n = 1297.12 \text{ g/mol}$ .

### 3.1.4. Complejo de inclusión $\gamma$ -CD/DGEBA

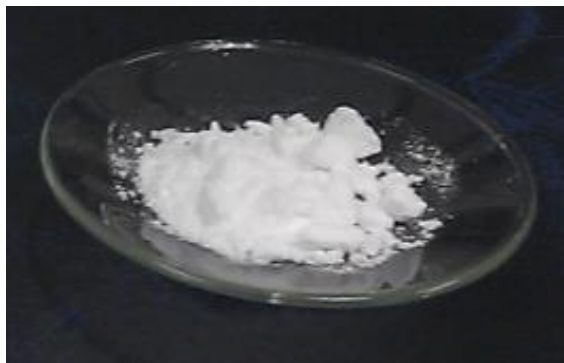
Productos utilizados para generar el complejo:

- DGEBA: Sigma-Aldrich:  $M_n = 340.41 \text{ g mol}^{-1}$ , equivalente epoxi nominal 174.5, densidad  $1.16 \text{ g cm}^{-3}$  a  $25^\circ\text{C}$ .
- $\gamma$ CD: Wacker,  $M_w = 1297.12 \text{ g mol}^{-1}$ . El contenido en agua se determinó por TGA y se tuvo en cuenta en la preparación de las disoluciones.

Preparación del complejo:

Se prepara una disolución acuosa concentrada de ciclodextrina (solubilidad  $232 \text{ g/L}$ ) a la que se añade el DGEBA, procurando un exceso estequiométrico de CD a DGEBA. El DGEBA es inmiscible en agua y más denso por lo que queda en el fondo del

matraz. Se agita el sistema con agitación magnética a temperatura ambiente durante 6 horas. La mezcla se torna inicialmente turbia, desaparece la fase DGEBA y acaba precipitando un polvo blanco (Figura 3.4) que se separa por filtración y se lava con porciones de agua. Finalmente se seca en estufa a vacío a 40°C.



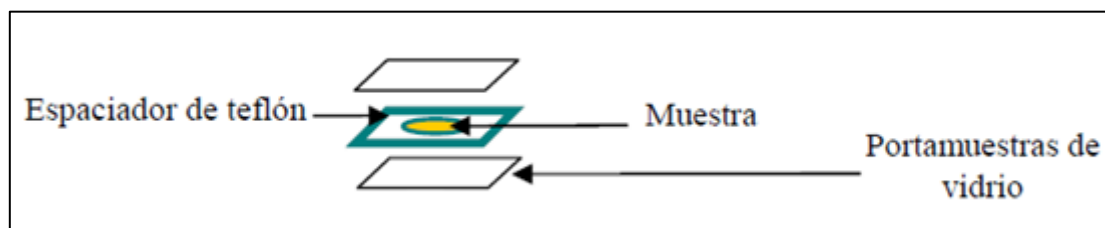
**Figura 3.4.** Complejo de inclusión  $\gamma$ -CD/DGEBA

La estequiometría se determina mediante RMN de protón en DMSO, comparando la integración de las resonancias del protón H1 de la CD con al de los protones aromáticos del DGEBA. Se obtiene una relación estequiometría de 0.875 (0.875 mol de  $\gamma$ CD por mol de DGEBA), lo que indica un complejo mayoritario 1:1. Es posible la participación de un complejo 1:2 ( $1\gamma$ CD:2DGEBA), teniendo en cuenta la anchura de la cavidad, que puede alojar dos cadenas epoxi.

## 3.2. Preparación de muestras para estudios cinéticos

### 3.2.1. Preparación del molde

El proceso de curado se llevará a cabo en un molde preparado en el laboratorio que se introduce en un horno acoplado a un espectrómetro infrarrojo donde se llevan a cabo las medidas. Para realizar el molde de medida se han utilizado dos portas de microscopio de vidrio (15x15x1 mm) y 4 capas adhesivas de teflón (15x7.5x0.1 mm) troqueladas en el centro para obtener un hueco circular de 5 mm de diámetro. Las capas de teflón se pegan sobre uno de los portas de vidrio generándose el molde cilíndrico donde se depositará la mezcla reactiva. La disposición ha sido vidrio/teflón/vidrio como se observa en la Figura 3.5.



**Figura 3.5.** Esquema del molde donde se realizan los curados.



### 3.2.2. Preparación del sistema DGEBA + MDAP

Teniendo en cuenta que cada molécula de DGEBA tiene dos grupos o epoxi susceptibles de reaccionar mientras que cada molécula de MDAP posee cuatro grupos amino, N-H susceptibles de reacción con grupos epoxi, la estequiometría para la reacción de curado bajo estudio será 2(DGEBA):1(MDAP). Es decir, cada 0.5 mol de MDAP reaccionarán con 1 mol de DGEBA. A continuación se determinarán la relación de masas y volúmenes necesarios para preparar las mezclas reactivas.

Se parte de 1 g de DGEBA ( $m_{DGEBA} = 1$  g) para hallar el número de moles de DGEBA:

$$n_{DGEBA} = \frac{m_{DGEBA}}{Mn} = \frac{1}{340.41} = 0.00294 \text{ mol}$$

Una vez obtenidos los moles de DGEBA, y sabiendo que la estequiometría de la reacción es 2(DGEBA):1(MDAP), se han calculado los moles y, posteriormente, la masa de MDAP:

$$n_{MDAP} = \frac{n_{DGEBA}}{2} = 0.00147 \text{ mol}$$

$$m_{MDAP} = n_{MDAP} \cdot Mn = 0.00147 \cdot 116.2 = 0.1707 \text{ g}$$

La amina se encuentra en el laboratorio en estado líquido, por tanto, para tener una mayor precisión en las medidas, se ha determinado el volumen de MDAP necesario:

$$V_{MDAP} = \frac{m_{MDAP}}{\rho_{MDAP}} = \frac{0.1707}{0.86} = 0.198 \text{ ml}$$

Para que reaccione **1 g de DGEBA** necesitamos añadir **0.198 ml de MDAP**.

### 3.2.3. Preparación de los sistemas DGEBA + MDAP + Complejo

En la segunda y tercera mezcla se utilizan los mismos materiales que en la anterior añadiendo un 5% y un 10% en peso del complejo de inclusión y -CD/DGEBA. A partir de dichos porcentajes de complejo es posible calcular el volumen de MDAP que debemos utilizar para preparar cada mezcla reactiva.

Para un 5% en peso de complejo, partiendo de 1 g de componentes epoxi ( $m_{DGEBA} = 0.95 \text{ g}$ ;  $m_{Complejo} = 0.05 \text{ g}$ ), procediendo de forma análoga a la preparación de la mezcla sin complejo calculamos el número de moles de DGEBA.



$$n_{\text{DGEBA1}} = \frac{m_{\text{DGEBA1}}}{M_n} = \frac{0.95}{340.41} = 2.791 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Por estequimetría se han calculado los moles y, a continuación, la masa y volumen de MDAP:

$$n_{\text{MDAP}} = \frac{n_{\text{DGEBA}}}{2} = 0.00140 \text{ mol}$$

$$m_{\text{MDAP}} = n_{\text{MDAP}} \cdot M_n = 0.00140 \cdot 116.2 = 0.1621 \text{ g}$$

$$V_{\text{MDAP1}} = \frac{m}{\rho_{\text{MDAP}}} = \frac{0.1621}{0.86} = 0.189 \text{ ml}$$

Para que reaccione 0.95 g de DGEBA necesitamos añadir 0.189 ml de MDAP. A este volumen hay que sumarle el que se va a obtener para que reaccione la masa del complejo.

Para saber la cantidad de MDAP a reaccionar con los 0.05g de complejo, calcularemos la masa de DGEBA contenida en el complejo, sabiendo que la proporción molar es 0.875.

$$m_{\text{DGEBA2}} = \frac{m_{\text{Complejo}} \cdot \text{Prop. molar} \cdot M_n_{\text{DGEBA}}}{M_n_{\text{Complejo}}} = \frac{0.05 \cdot 0.875 \cdot 340.41}{1594.98} =$$

$$m_{\text{DGEBA2}} = 9.337 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

A continuación se ha determinado el número de moles de DGEBA y, por estequimetría, el número de moles de MDAP.

$$n_{\text{DGEBA2}} = \frac{m_{\text{DGEBA2}}}{M_n} = \frac{9.337 \cdot 10^{-3}}{340.41} = 2.743 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n_{\text{MDAP2}} = \frac{n_{\text{DGEBA2}}}{2} = 1.371 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Se ha obtenido la masa y, por ende, el volumen de MDAP:

$$m_{\text{MDAP2}} = n_{\text{MDAP2}} \cdot M_n = 1.371 \cdot 10^{-5} \cdot 116.2 = 1.594 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$





$$V_{\text{MDAP}2} = \frac{m_{\text{MDAP}2}}{\rho_{\text{MDAP}}} = \frac{1.594 \cdot 10^{-3}}{0.86} = 1.853 \cdot 10^{-3} \text{ ml}$$

Para que reaccione 0.05 g de complejo necesitamos añadir 1.853 µl de MDAP.

El volumen total de la mezcla es la suma de ambos volúmenes.

$$V_{\text{MDAP Total}} = V_{\text{MDAP}1} + V_{\text{MDAP}2} = 0.189 + 1.853 \cdot 10^{-3} = 0.190 \text{ ml}$$

**Los 0.95g de DGEBA con 0.05g de complejo reaccionan con 0.190 ml de MDAP.**

Para la tercera y última mezcla, los pasos a seguir son exactamente los mismos que para la anterior. Partiendo de 1 g de componentes epoxi ( $m_{\text{DGEBA}} = 0.90\text{g}$ ;  $m_{\text{Complejo}} = 0.10\text{g}$ ), procediendo de forma análoga a la preparación de la mezcla sin complejo calculamos el número de moles de DGEBA.

$$n_{\text{DGEBA}1} = \frac{m_{\text{DGEBA}1}}{M_n} = \frac{0.90}{340.41} = 2.644 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Por estequiometría se calculan los moles y a continuación la masa y volumen de MDAP.

$$n_{\text{MDAP}} = \frac{n_{\text{DGEBA}}}{2} = 1.322 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m_{\text{MDAP}} = n_{\text{MDAP}} \cdot M_n = 1.322 \cdot 10^{-3} \cdot 116.2 = 0.1536 \text{ g}$$

$$V_{\text{MDAP}1} = \frac{m}{\rho_{\text{MDAP}}} = \frac{0.1536}{0.86} = 0.179 \text{ ml}$$

Para determinar la cantidad de MDAP que reacciona con el complejo, se calcula la masa y los moles de DGEBA que hay en los 0.10g de complejo.

$$m_{\text{DGEBA}2} = \frac{m_{\text{Complejo}} \cdot \text{Prop. molar} \cdot M_n_{\text{DGEBA}}}{M_n_{\text{Complejo}}} = \frac{0.1 \cdot 0.875 \cdot 340.41}{1594.98}$$

$$m_{\text{DGEBA}2} = 1.867 \cdot 10^{-2} \text{ g}$$

$$n_{\text{DGEBA}2} = \frac{m_{\text{DGEBA}2}}{M_n} = \frac{1.867 \cdot 10^{-2}}{340.41} = 5.486 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$



Por estequiometría se calculan los moles y a continuación la masa y volumen de MDAP.

$$n_{\text{MDAP}2} = \frac{n_{\text{DGEBA}2}}{2} = 2.743 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$m_{\text{MDAP}2} = n_{\text{MDAP}2} \cdot M_n = 2.743 \cdot 10^{-5} \cdot 116.2 = 3.187 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

$$V_{\text{MDAP}2} = \frac{m_{\text{MDAP}2}}{\rho_{\text{MDAP}}} = \frac{3.187 \cdot 10^{-3}}{0.86} = 3.706 \cdot 10^{-3} \text{ ml}$$

Para que reaccione 0.10 g de complejo necesitamos añadir 3.706 µl de MDAP.

El volumen total de la mezcla es la suma de ambos volúmenes.

$$V_{\text{MDAP Total}} = V_{\text{MDAP}1} + V_{\text{MDAP}2} = 0.189 + 3.706 \cdot 10^{-3} = 0.182 \text{ ml}$$

Los **0.90 g de DGEBA con 0.10 g de complejo reaccionan con 0.182 ml de MDAP.**

#### 3.2.4. Preparación concentraciones iniciales

- Sistema 1: DGEBA + MDAP.

Partiendo de 1 g de DGEBA sabemos que hay que añadir 0.198 ml de MDAP, siendo su densidad 0.86 g/cm<sup>3</sup>. Por tanto la masa de MDAP es 0.170 g. Una vez obtenidas las masas de la reacción, se ha determinado el número de moles epoxi equivalentes en la ecuación X

$$n_{E_0} = \frac{m_{E_0}}{M_{n_{Eq}}} = \frac{1}{174} = 5.75 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Donde  $m_{E_0}$  es la masa de DGEBA y  $M_{n_{Eq}}$  es el equivalente epoxi nominal. Por tanto, la concentración inicial es:

$$[E]_{0t1} = \frac{n_{E_0}}{m_{\text{Total}}} = \frac{5.75 \cdot 10^{-3}}{(1 + 0.17) \cdot 10^{-3}} = 4.91 \text{ mol/kg}$$

Donde  $m_{\text{Total}}$  es la masa total de la reacción.

- Sistema 2: DGEBA + MDAP + 5% Complejo.

Partiendo de 0.95 g de DGEBA y 0.05 g de complejo sabemos que hay que añadir 0.190 ml de MDAP, siendo su densidad 0.86 g/cm<sup>3</sup>. Como se obtuvo en el apartado 3.2.2 la masa de DGEBA en el complejo es 9.337 mg que sumándola a los 0.95 g da una masa total de:



$$m_{E_0} = 0.95 + 9.337 \cdot 10^{-3} = 0.959 \text{ g}$$

Convirtiendo el volumen de MDAP en masa:

$$m_{MDAP} = \rho_{MDAP} V_{MDAP} = 0.86 \cdot 0.190 = 0.163 \text{ g}$$

Una vez obtenidas las masas de la reacción, se ha determinado el número de moles epoxi equivalentes en la ecuación X

$$n_{E_0} = \frac{m_{E_0}}{Mn_{Eq}} = \frac{0.959}{174} = 5.51 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Donde  $m_{E_0}$  es la masa de DGEBA y  $Mn_{Eq}$  es el equivalente epoxi nominal. Por tanto, la concentración inicial es:

$$[E]_0 = \frac{n_{E_0}}{m_{Total}} = \frac{5.51 \cdot 10^{-3}}{(1 + 0.163) \cdot 10^{-3}} = 4.74 \text{ mol/kg}$$

Donde  $m_{Total}$  es la masa total de la reacción.

- Sistema 3: DGEBA + MDAP + 10% Complejo.

Partiendo de 0.90 g de DGEBA y 0.10 g de complejo sabemos que hay que añadir 0.182 ml de MDAP, siendo su densidad  $0.86 \text{ g/cm}^3$ . Como se obtuvo en el apartado 3.2.2 la masa de DGEBA en el complejo es 18.67 mg que sumándola a los 0.90 g da una masa total de:

$$m_{E_0} = 0.90 + 18.67 \cdot 10^{-3} = 0.919 \text{ g}$$

Convirtiendo el volumen de MDAP en masa:

$$m_{MDAP} = \rho_{MDAP} V_{MDAP} = 0.86 \cdot 0.182 = 0.157 \text{ g}$$

Una vez obtenidas las masas de la reacción, se ha determinado el número de moles epoxi equivalentes en la ecuación X

$$n_{E_0} = \frac{m_{E_0}}{Mn_{Eq}} = \frac{0.919}{174} = 5.28 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Donde  $m_{E_0}$  es la masa de DGEBA y  $Mn_{Eq}$  es el equivalente epoxi nominal. Por tanto, la concentración inicial es:

$$[E]_0 = \frac{n_{E_0}}{m_{Total}} = \frac{5.28 \cdot 10^{-3}}{(1 + 0.157) \cdot 10^{-3}} = 4.57 \text{ mol/kg}$$

Donde  $m_{\text{Total}}$  es la masa total de la reacción.

En la tabla 3.1 se agrupan las concentraciones iniciales teóricas de cada sistema.

**Tabla 3.1.** Concentración inicial de grupos epoxi.

Teórico	Sistema 1	Sistema 2	Sistema 3
$[E]_0$ (mol/kg)	4,91	4,74	4,57

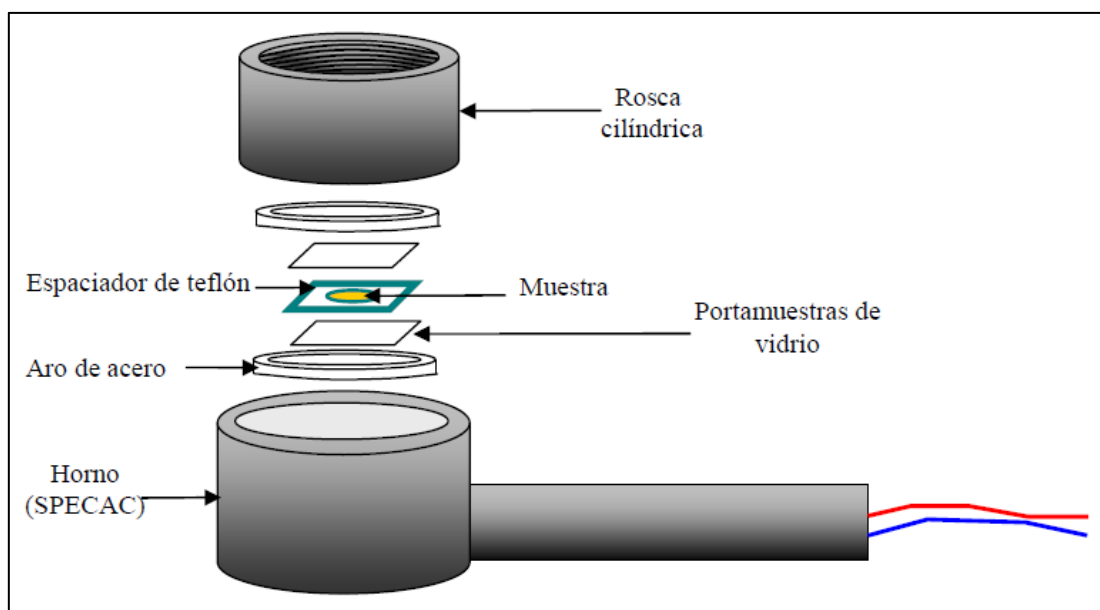
Por estequiometría sabemos que 2 moles de DGEBA reaccionan con 1 mol de MDAP por tanto la concentración inicial de amina es la mitad que la concentración inicial epoxi como se muestra en la tabla 3.2.

**Tabla 3.2.** Concentración inicial de grupos amino primario.

Teórico	Sistema 1	Sistema 2	Sistema 3
$[A]_0$ (mol/kg)	2,46	2,37	2.29

### 3.2.5. Sistema de calefacción (horno SPECAC)

El horno utilizado en este proyecto ha sido un horno SPECAC con sistema de control de temperatura con una precisión de  $\pm 1$  °C. Los curados de los sistemas bajo estudio se realizaron a cinco temperaturas (55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C). Antes de mezclar los materiales en ambos sistemas se precalienta el horno a las temperaturas consideradas en cada experimento. En la Figura 3.6 se muestra un esquema donde se representa la disposición de la muestra en el horno:



**Figura 3.6.** Esquema donde se representa la disposición de la muestra en el horno.

### 3.2.6. Tiempo de curado y postcurado

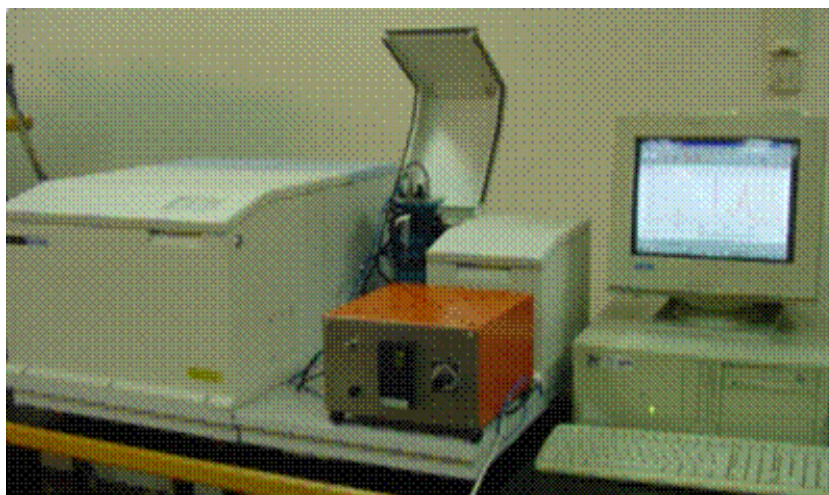
En todos los sistemas bajo estudio se programó en un programa de temperaturas controlado por ordenador un ciclo térmico en el que se realiza un curado a la temperatura seleccionada durante 180 minutos (3 horas) y un postcurado a 150 °C durante 90 minutos. El postcurado se realizó para tener información o datos relativos a la conversión total o a las muestras totalmente curadas.

### 3.2.7. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

El estudio cinético asociado al curado epoxi-amina se realizó mediante el seguimiento de las bandas de absorción en el infrarrojo cercano asociadas a los grupos epoxi y a los grupos amina. Los espectros infrarrojo en el rango cercano (FT-NIR) se obtuvieron utilizando un espectrómetro FT-IR Spectrum GX de Perkin-Elmer (Figura 3.7) utilizando un programa hecho en nuestro laboratorio que permite de manera automática obtener espectros en función del tiempo a intervalos temporales concretos. Las condiciones de medida fueron las siguientes:

- Número de barridos: 5.
- Región infrarrojo: 7500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .
- Resolución: 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Para obtener las áreas de las bandas seleccionadas, se seleccionaron intervalos concretos de número de ondas para proceder a la realización de la correspondiente línea base y de esta manera obtener un área corregida.



**Figura 3.7.** Espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Spectrum GX.

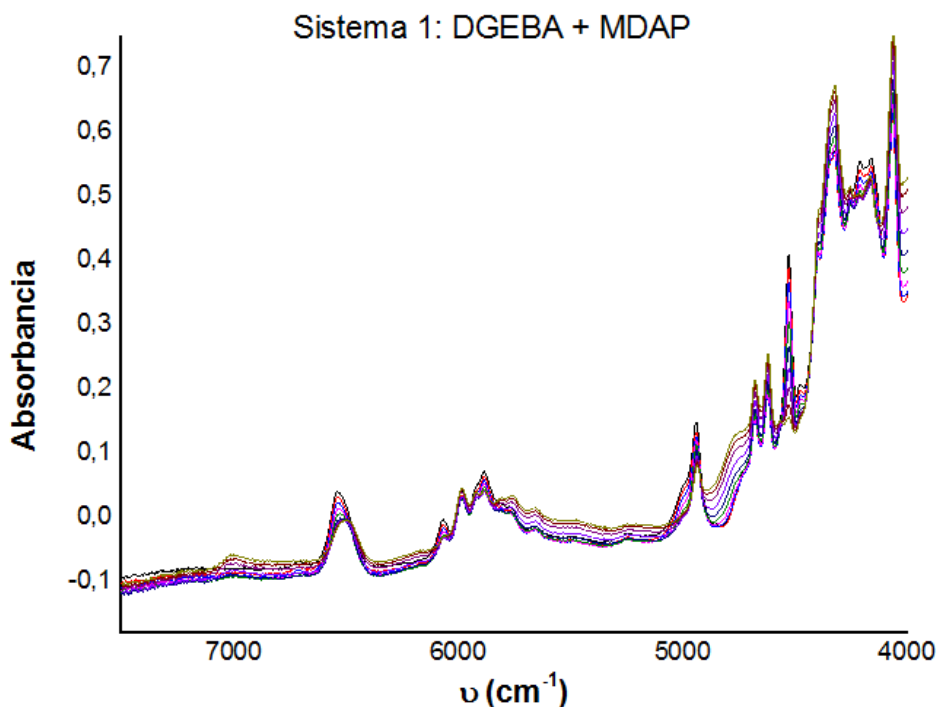
## CAPÍTULO 4. Resultados y discusión

---

En este apartado se muestran los resultados de los 3 sistemas propuestos:

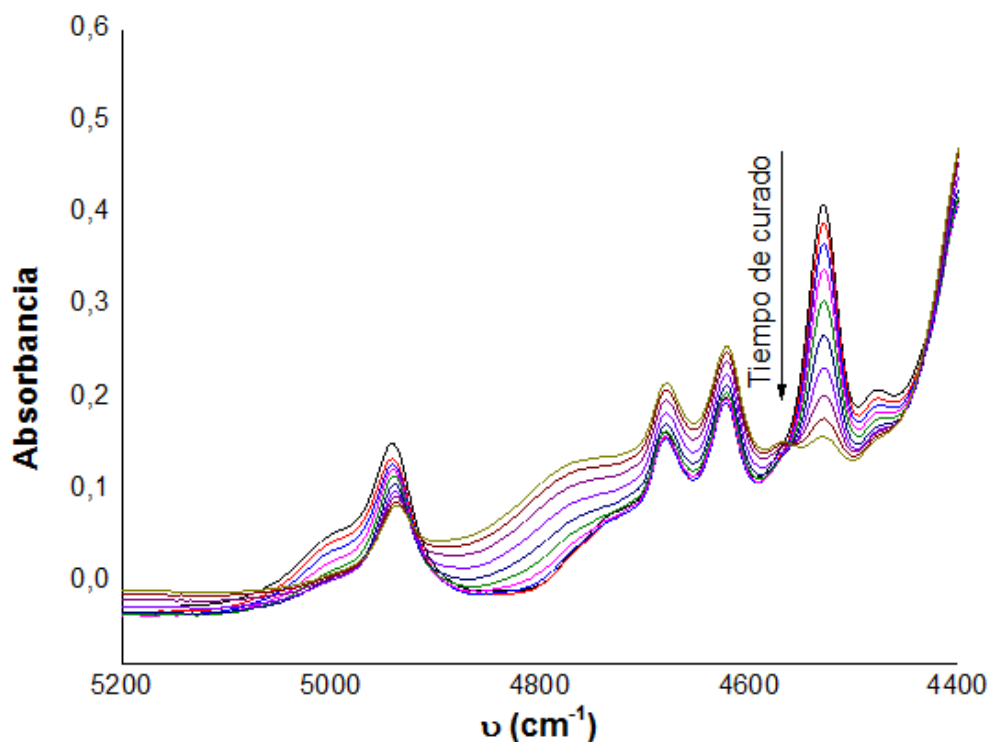
- Sistema 1: DGEBA + MDAP
- Sistema 2: DGEBA + MDAP + Complejo 5% wt
- Sistema 3: DGEBA + MDAP + Complejo 10% wt

En la figura 4.1 se muestra un ejemplo de espectros FTIR obtenidos para el sistema epoxi-amina a diferentes tiempos de curado a 70°C.



**Figura 4.1.** Representación de los 10 primeros espectros entre 4000 – 7500  $\text{cm}^{-1}$  del sistema 1: DGEBA + MDAP a 70°C.

Se puede observar que a medida que transcurre la reacción, la banda epoxi (centrada en 4530  $\text{cm}^{-1}$ ) y la banda amina (centrada en 4942  $\text{cm}^{-1}$ ) van desapareciendo. En la figura 4.2 se ha realizado un zoom para poder verlo con más detalle.



**Figura 4.2.** Representación de los 10 primeros espectros entre 4400 – 5200  $\text{cm}^{-1}$  del sistema 1: DGEBA + MDAP a 70°C.

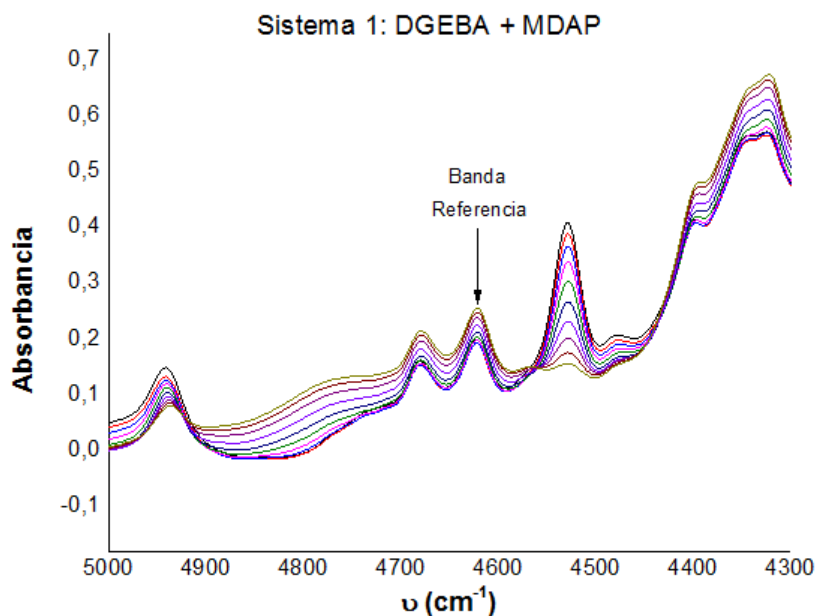
#### 4.1. Grado de conversión grupos epoxi

Para determinar el grado de conversión,  $\alpha$ , de la reacción nos basaremos en la ecuación que se propuso en el apartado 2.3.1:

$$\alpha_{epoxi} = \frac{\frac{A_{E,0}}{A_{R,0}} - \frac{A_{E,t}}{A_{R,t}}}{\frac{A_{E,0}}{A_{R,0}}} \quad (4.1)$$

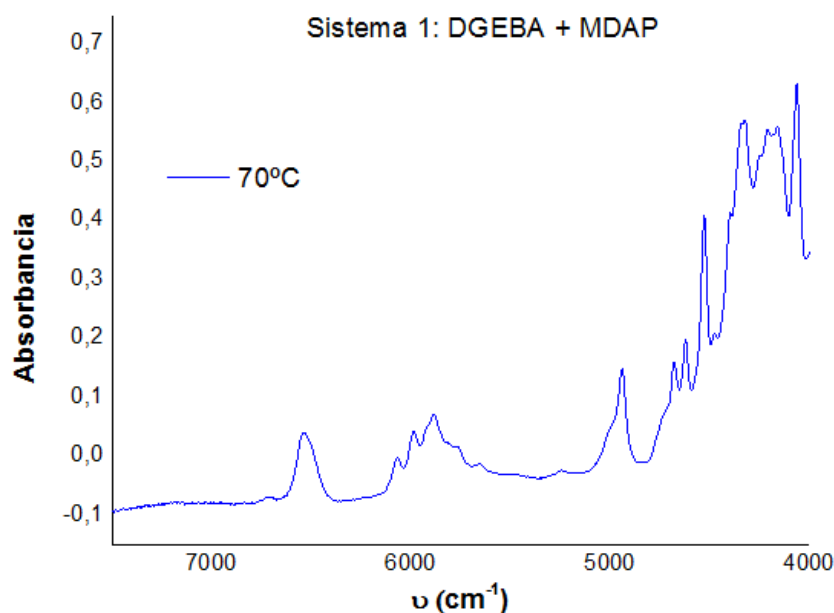
Donde  $A_E$  y  $A_R$  es el área integrada bajo la curva de las bandas epoxi y referencia, respectivamente. La banda de referencia que se ha fijado en este proyecto está centrada en 4623  $\text{cm}^{-1}$ , ya que al no verse afectada por la reacción química se mantiene prácticamente constante como se observa en la Figura 4.3.





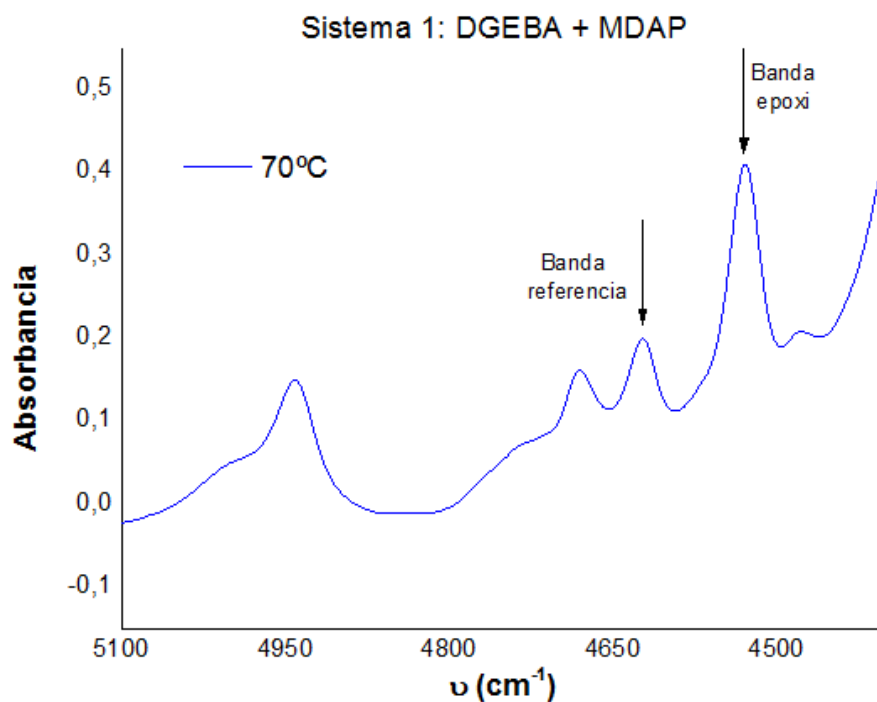
**Figura 4.3.** Demostración del valor prácticamente constante de la banda de referencia centrada en  $4623\text{ cm}^{-1}$  del sistema 1: DGEBA + MDAP a  $70^\circ\text{C}$ .

Se ha tomado como ejemplo la evolución del espectro de la reacción epoxi-amina a una temperatura de curado de  $70^\circ\text{C}$ , ya que para los diferentes sistemas estudiados se han obtenido resultados similares. En la figura 4.4 se ha representado el espectro inicial, es decir, a tiempo cero.



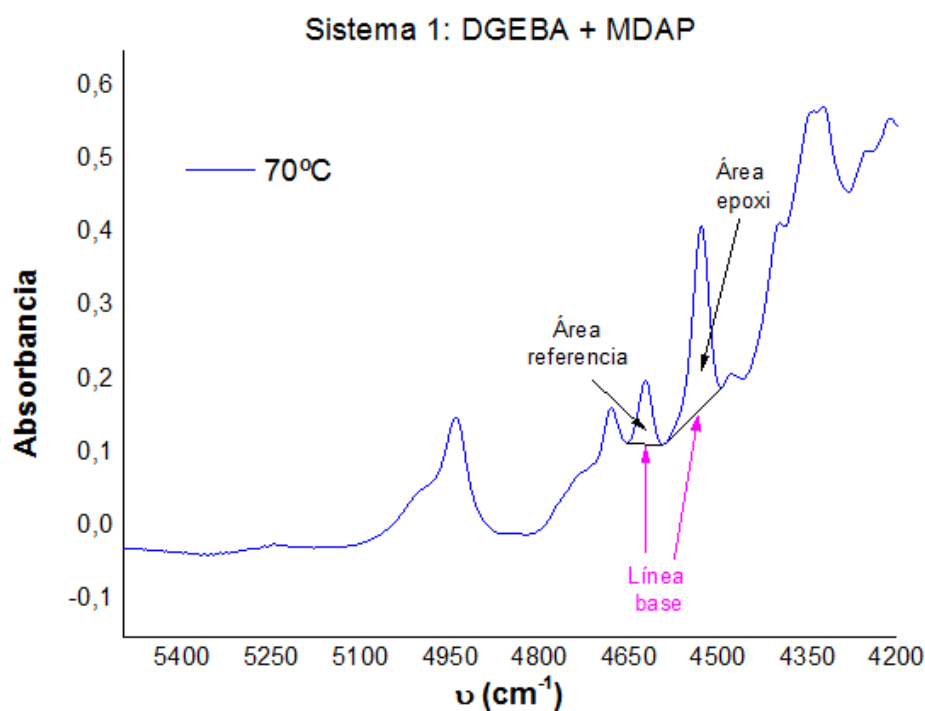
**Figura 4.4.** Representación del primer espectro entre  $4000 - 7500\text{ cm}^{-1}$  del sistema 1: DGEBA + MDAP a  $70^\circ\text{C}$ .

En la figura 4.5 se han marcado las bandas empleadas para realizar el seguimiento de curado



**Figura 4.5.** Representación de la banda epoxi ( $4530 \text{ cm}^{-1}$ ) y de referencia ( $4623 \text{ cm}^{-1}$ ) del sistema 1: DGEBA + MDAP a  $70^\circ\text{C}$ .

A continuación, mediante una línea base, se han calculado las áreas integradas bajo las bandas de grupo epoxi y referencia (Figura 4.6). En la tabla 4.1 se muestran los valores del grado de conversión epoxi en función del tiempo de curado de la reacción, el área de referencia y el área epoxi.



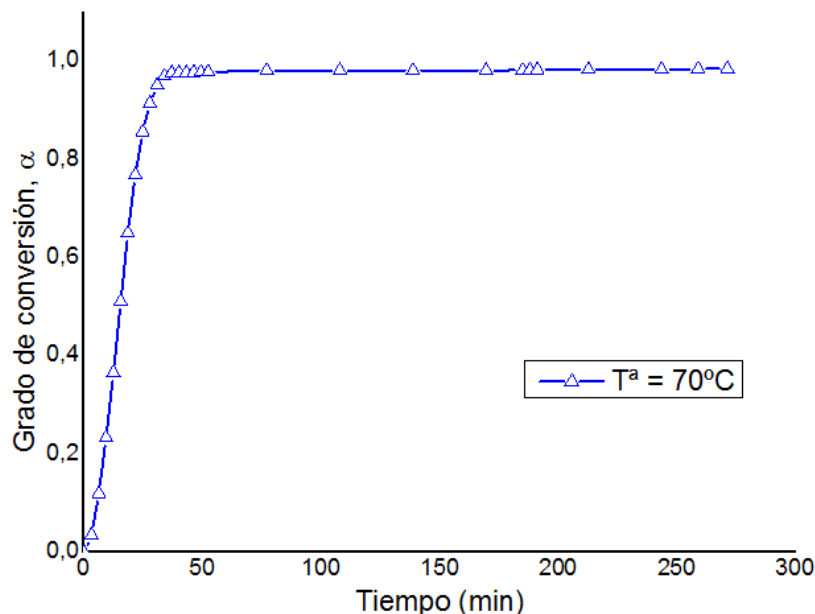
**Figura 4.6.** Representación de las áreas de referencia y epoxi para el sistema 1: DGEBA + MDAP trazando la línea base a  $70^\circ\text{C}$ .



**Tabla 4.1.** *Grado de conversión de grupos epoxi, área de referencia y área epoxi en función del tiempo para el sistema 1: DGEBA + MDAP a 70°C.*

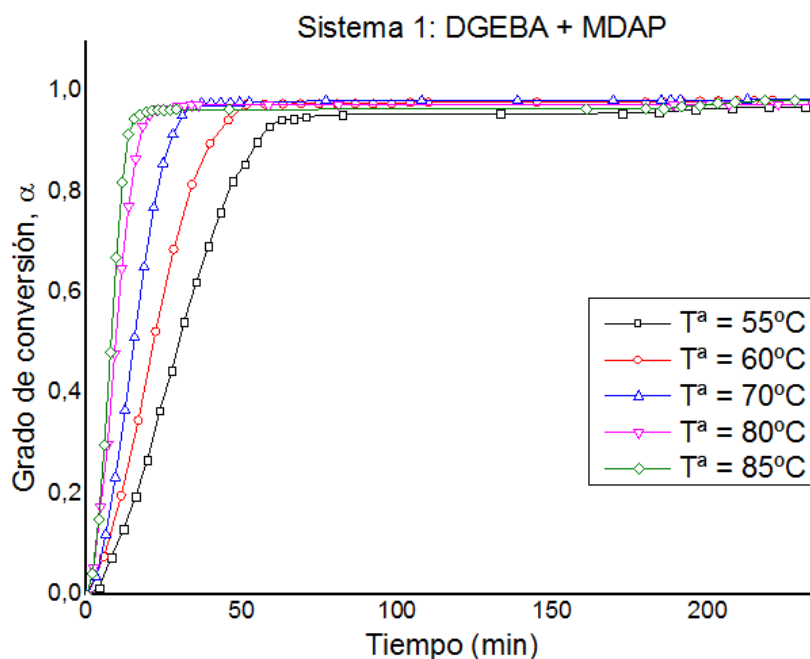
Tiempo (s)	Área referencia	Área epoxi	$\alpha$
0	2,2305	8,2003	0
185	2,2059	7,8238	0,0353
370	2,2480	7,2731	0,1200
555	2,3126	6,5160	0,2336
740	2,3902	5,5690	0,3663
924	2,4771	4,4491	0,5115
1109	2,5712	3,3022	0,6507
1294	2,6429	2,2427	0,7692
1478	2,7030	1,4226	0,8568
1663	2,7623	0,8679	0,9145
1848	2,7884	0,4943	0,9518
2033	2,8050	0,3096	0,9700
2218	2,7997	0,2396	0,9767
2402	2,8212	0,2345	0,9774
2587	2,8241	0,2331	0,9775
2772	2,8310	0,2317	0,9777
2957	2,8300	0,2260	0,9783
3142	2,8239	0,2239	0,9784
4622	2,8346	0,1908	0,9817
6472	2,8411	0,1909	0,9817
8322	2,8295	0,1908	0,9817
10172	2,8348	0,1903	0,9817
11097	2,7588	0,1789	0,9824
11282	2,6951	0,1685	0,9830
11467	2,6290	0,1630	0,9831
12762	2,6170	0,1586	0,9835
14613	2,6042	0,1561	0,9837
15539	2,6075	0,1461	0,9848
16279	2,6180	0,1420	0,9852

Una vez se ha determinado el grado de conversión en función del tiempo, se ha representado en la Figura 4.7. En los instantes iniciales el grado de conversión aumenta rápidamente hasta estabilizarse pasados aproximadamente 30 minutos. Se puede apreciar un ligero aumento de  $\alpha$  a partir de los 180 minutos o, lo que es lo mismo, 3 horas. Esto es debido al proceso de postcurado donde la temperatura se eleva hasta los 150°C haciendo reaccionar toda la mezcla.



**Figura 4.7.** Representación del grado de conversión de grupos epoxi en función del tiempo a  $70^\circ\text{C}$ .

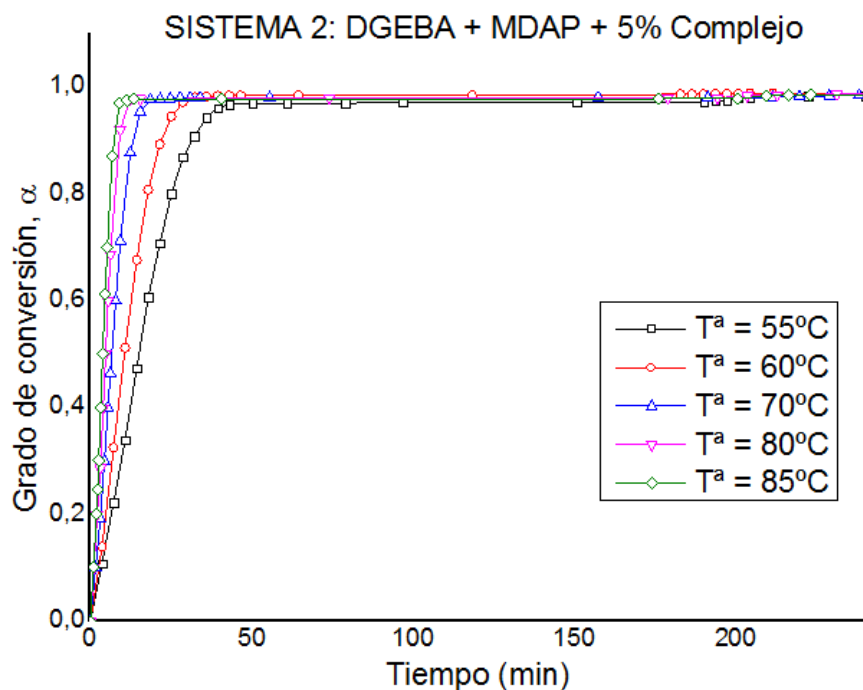
De forma análoga se ha obtenido el grado de conversión epoxi a las temperaturas restantes del sistema 1 representadas en la Figura 4.8.



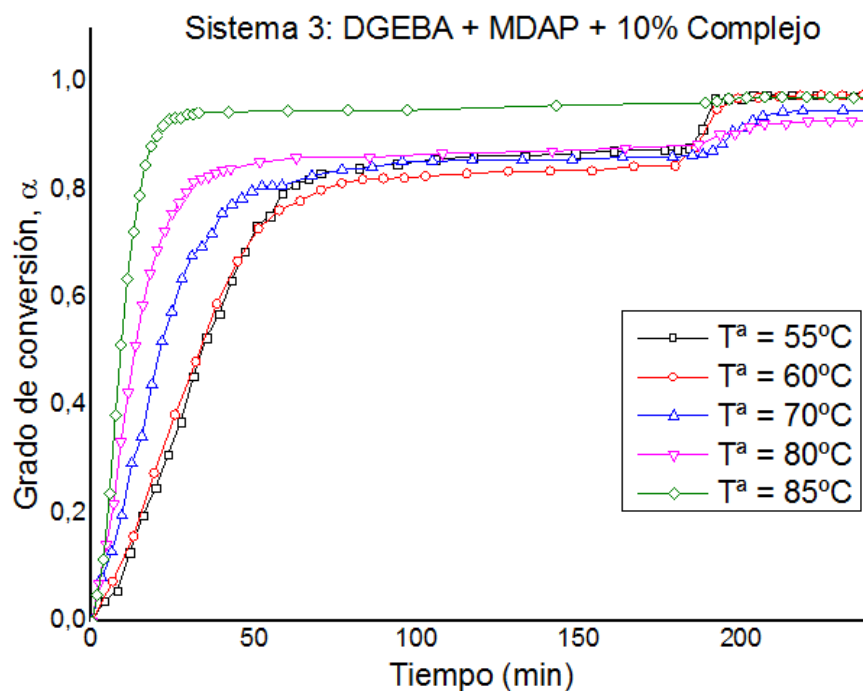
**Figura 4.8.** Representación del grado de conversión de grupos epoxi en función del tiempo para el sistema 1: DGEBA + MDAP a  $55^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$ ,  $70^\circ\text{C}$ ,  $80^\circ\text{C}$  y  $85^\circ\text{C}$ .

Se consiguen grados de conversión superiores al 98% conservándose el perfil sinusoidal en todas las gráficas. En cuanto a la velocidad de reacción cabe destacar que aumenta a medida que se eleva la temperatura.

Los grados de conversión obtenidos para los sistemas 2 y 3 se muestran en la Figura 4.9 y Figura 4.10 respectivamente.



**Figura 4.9.** Representación del grado de conversión de grupos epoxi en función del tiempo para el sistema 2: DGEBA + MDAP + 5% Complejo a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C.



**Figura 4.10.** Representación del grado de conversión de grupos epoxi en función del tiempo para el sistema 3: DGEBA + MDAP + 10% Complejo a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C.

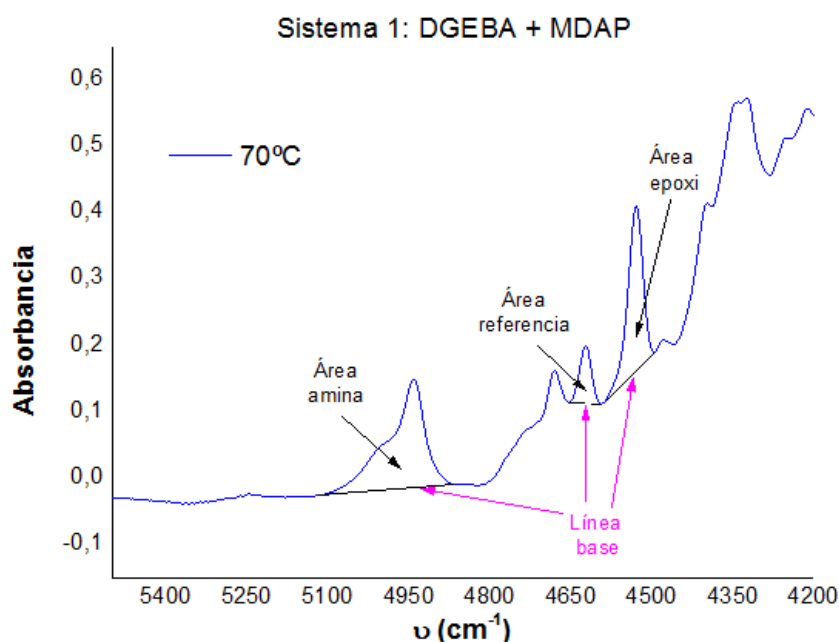
Para poder realizar la comparación de los 3 sistemas a una temperatura determinada, se ha procedido a calcular las concentraciones iniciales de grupos epoxi y de grupos amino primarios (siguiendo las ecuaciones 4.2 y 4.3)

$$[E]_0 = \frac{A_{E,0}}{A_{r,0}} \quad (4.2)$$

$$[A]_0 = \frac{A_{A,0}}{A_{r,0}} \quad (4.3)$$

Siendo  $A_{E,0}$ ,  $A_{A,0}$  y  $A_{r,0}$  el área integrada bajo la curva del grupo epoxi, grupo amina primario y referencia, respectivamente.

En la Figura 4.11 se ha representado, a modo de ejemplo, las áreas mencionadas del sistema 1 a 70 °C de temperatura.



**Figura 4.11.** Representación de las áreas amina, referencia y epoxi para el sistema 1: DGEBA + MDAP trazando la línea base a 70°C.

En la Tabla 4.2 y 4.3 se muestran los resultados de las concentraciones iniciales de grupos epoxi y grupos amino primario obtenidas en el laboratorio.

**Tabla 4.2.** Concentraciones iniciales de grupos epoxi en función de la temperatura.

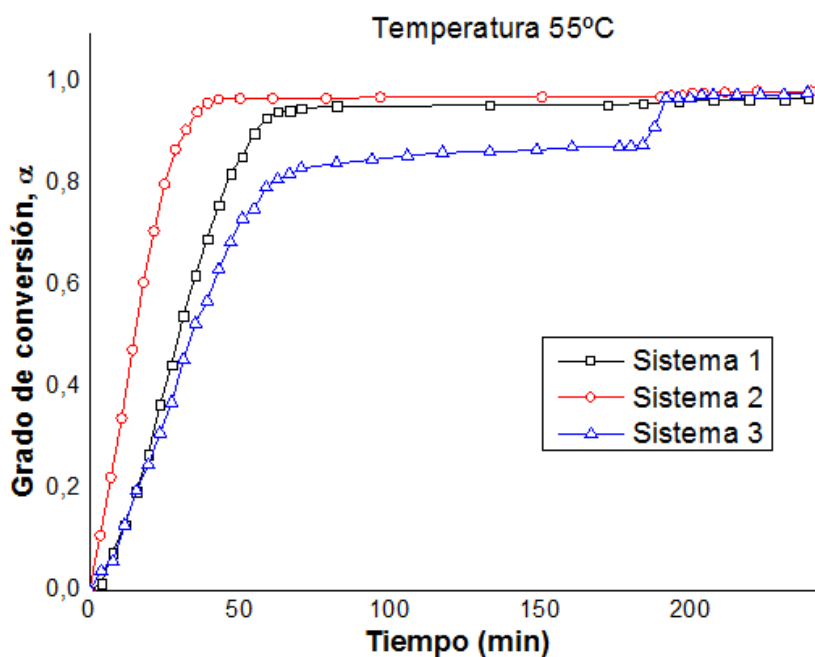
[E] <sub>0</sub> (mol/kg)	TEMPERATURA (°C)				
	55	60	70	80	85
Sistema 1	3,0781	3,3696	3,6764	3,1827	3,3275
Sistema 2	3,3948	3,5529	3,5090	3,5180	3,4045
Sistema 3	3,0567	3,0575	3,1750	3,0777	3,1086

**Tabla 4.3.** Concentraciones iniciales de grupos amino primario para cada sistema en función de la temperatura.

[A] <sub>0</sub> (mol/kg)	TEMPERATURA (°C)				
	55	60	70	80	85
Sistema 1	8,0110	6,4480	5,8560	7,3090	7,5080
Sistema 2	9,3780	9,3570	9,1100	8,8000	8,5480
Sistema 3	4,7990	4,5600	3,9010	3,5590	4,5680

Comparando las dos tablas anteriores se observa que las concentraciones iniciales de los grupos epoxi son similares en todos los sistemas mientras que en las concentraciones iniciales de los grupos amino primarios la tendencia es que  $[A]_{0,sist3} < [A]_{0,sist1} < [A]_{0,sist2}$ .

En la Figura 4.12, se ha representado el grado de conversión para cada sistema a 55°C.



**Figura 4.12.** Grado de conversión de grupos epoxi para los 3 sistemas a 55°C.

Se observa que la velocidad de reacción a grados de conversión bajos (menores a 0,4) para el sistema 1 y 3 es similar mientras que para el sistema 2 es mucho más rápida. Cuando se supera dicho valor la velocidad de reacción del sistema 3 es más lenta que para los otros 2 sistemas.

Este efecto es debido a las concentraciones iniciales de los grupos amino primario, ya que cuanto mayor es su concentración, respecto a la de los grupos epoxi, menor es el tiempo de curado de la reacción.



## 4.2. Energía de activación

En el apartado 3.3 se han detallado todos los pasos a seguir para hallar la energía de activación por los diferentes métodos:

- Método isoconversional (para una misma conversión).
- Método autocatalítico (mecanístico pues es un mecanismo autocatalítico).

### 4.2.1. Método isoconversional

Para llevar a cabo el estudio cinético de la reacción de curado, se ha empleado el método isoconversional. Como se ha estudiado en el apartado 2.5.1, este método considera una ecuación general de velocidad de la forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (4.4)$$

Integrando la ecuación 4.4,

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k \int_0^t dt \quad (4.5)$$

Obtenemos:

$$\ln t = C + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.6)$$

Donde C es la constante de integración,  $E_a$  la energía de activación, R la constante general de los gases y T la temperatura.

A continuación se va a detallar los pasos seguidos hasta obtener la Energía de activación en el sistema 2.

Para este método consideramos  $\alpha$  constante y su valor inicial de 0.1 se va incrementando de 0.1 en 0.1 hasta su valor final de 0.7. Los espectros que se han obtenido en el laboratorio nos han servido para representar la curva de grado de conversión en función del tiempo, siendo difícil que para cualquiera de los valores de  $\alpha$  fijados anteriormente, se encuentre dicho espectro. Por tanto, la solución es interpolar entre los 2 valores más cercanos al punto.

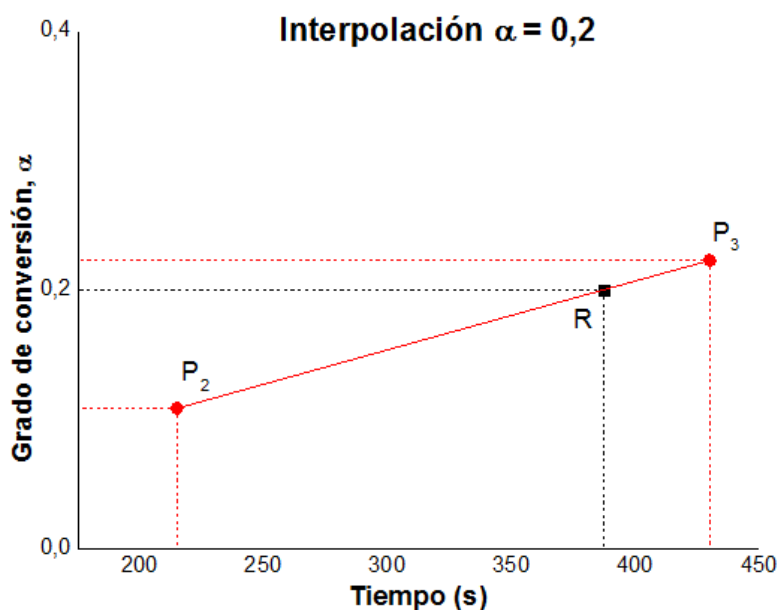
Como ejemplo de interpolación se ha seleccionado 55°C de temperatura, donde los resultados de la muestra tomada se muestran en la Tabla 4.4:

**Tabla 4.4.** Grado de conversión en función del tiempo.

Tiempo (s)	$\alpha$
215	0,1085
430	0,2228



Representando e interpolando para  $\alpha=0.2$  (ver Figura 4.13):



**Figura 4.13.** Ejemplo de interpolación para la obtención del tiempo para un grado de conversión igual a 0.2.

Se obtiene que el grado de conversión 0.2 (punto R) se alcanza en 387 s.

En la Tabla 4.5 se han representado los tiempos a los cuales se alcanzan los valores de  $\alpha$  propuestos para cada temperatura.

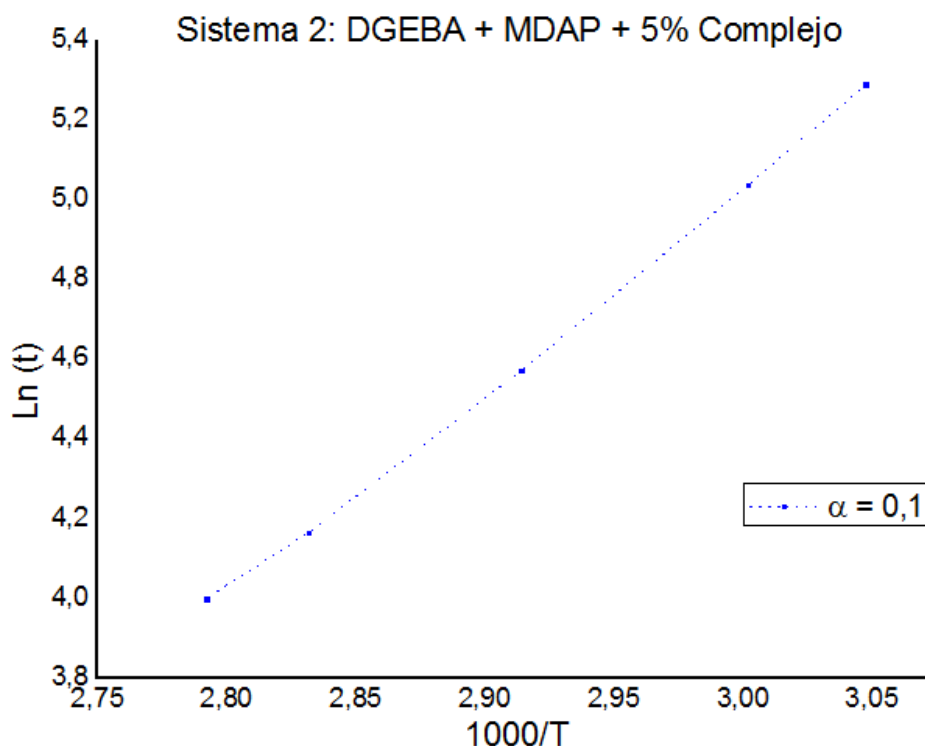
**Tabla 4.5.** Tabla de tiempos a una temperatura y un grado de conversión específico del sistema 2: DGEBA + MDAP + 5% Complejo.

Tiempo (s)		Temperatura (°C)				
		55	60	70	80	85
$\alpha$	0,1	198	154	97	64	55
	0,2	387	285	191	129	117
	0,3	573	401	259	191	155
	0,4	743	516	326	237	192
	0,5	903	631	397	284	229
	0,6	1065	760	472	330	266
	0,7	1274	899	547	380	316

Una vez obtenidos los tiempos, aplicamos la ecuación 4.3 para cada grado de conversión. Se ha tomado como ejemplo, para hallar la energía de activación,  $\alpha = 0.1$ . En la tabla 4.6 se han recogido los valores de logaritmo natural del tiempo y el inverso de la temperatura para el grado de conversión citado anteriormente y a continuación, se han representado en la Figura 4.14.

**Tabla 4.6.** *Tabla de logaritmo natural del tiempo e inverso de la temperatura para el sistema 2: DGEBA + MDAP + 5% Complejo.*

Ln(t)	1000/T (K <sup>-1</sup> )
5,28921344	3,04738687
5,0374469	3,00165091
4,57264382	2,91417747
4,16620587	2,83165794
3,99994256	2,7921262



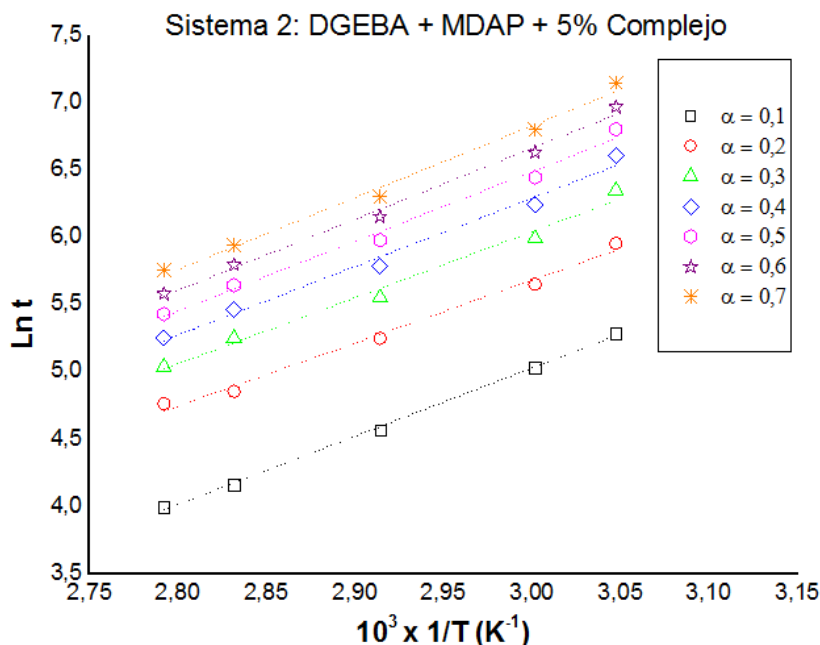
**Figura 4.14.** *Representación del logaritmo natural del tiempo frente al inverso de la temperatura del sistema 2: DGEBA + MDAP + 5% Complejo a un grado de conversión igual a 0.1*

La ecuación de la recta obtenida es  **$y = 5,0775x - 10$** .

El último paso para obtener la energía de activación para este método sería multiplicar la pendiente por el valor de la constante de los gases "R".

La energía de activación para  **$\alpha = 0.1$**  es igual a  **$42.21 \pm 0.86$  KJ/mol**.

De forma análoga se ha calculado para los diferentes grados de conversión propuestos. Se han representado en la figura 4.15.

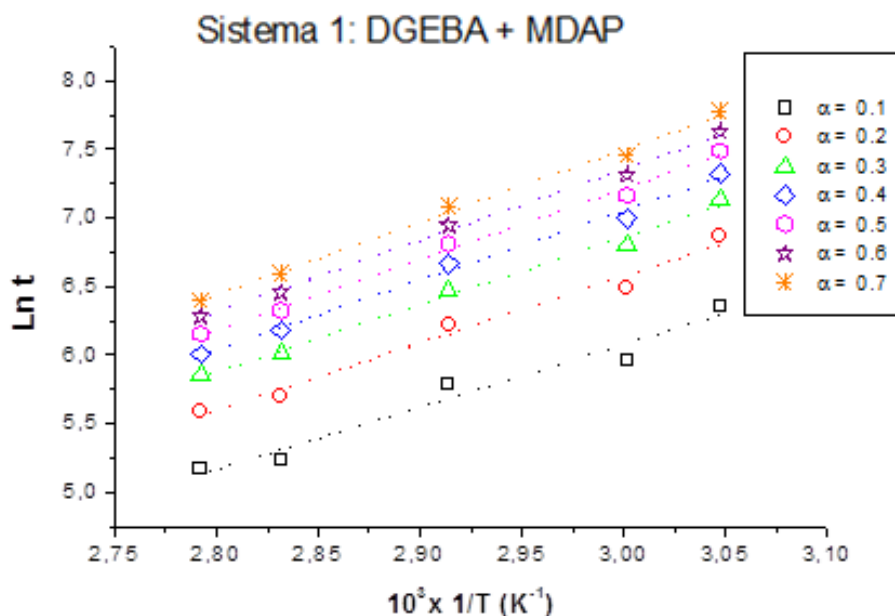


**Figura 4.15.** Representación del logaritmo natural del tiempo frente al inverso de la temperatura del sistema 2: DGEBA + MDAP + 5% Complejo a diferentes grados de conversión.

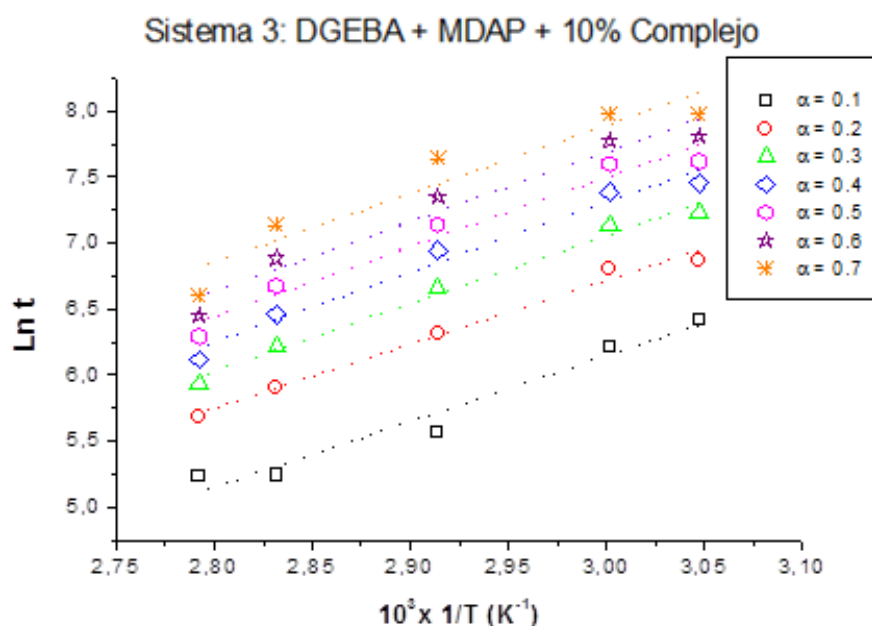
Para calcular la energía de activación del sistema tendremos que hallar la media de los 7 valores y su respectivo error.

$$E_{a,sist2} = 42.24 \pm 1,36 \text{ KJ/mol}$$

De forma análoga, se ha calculado la energía de activación para el sistema 1 (Figura 4.16) y el sistema 3 (Figura 4.17)



**Figura 4.16.** Representación del logaritmo natural del tiempo frente al inverso de la temperatura del sistema 1: DGEBA + MDAP a diferentes grados de conversión.



**Figura 4.17.** Representación del logaritmo natural del tiempo frente al inverso de la temperatura del sistema 3: DGEBA + MDAP + 10% Complejo a diferentes grados de conversión.

En la Tabla 4.7 se han recogido los valores de las energías de activación de todos los sistemas:

**Tabla 4.7.** Valores de la energía de activación del modelo isoconversional para los 3 sistemas.

Sistema	$E_a$ (kJ/mol)
DGEBA + MDAP	$41,7 \pm 2,1$
DGEBA + MDAP + 5% Complejo	$42,2 \pm 1,4$
DGEBA + MDAP + 10% Complejo	$42,9 \pm 1,4$

Se observa que para los distintos sistemas estudiados, el mecanismo de la reacción es prácticamente el mismo.

#### 4.2.2. Modelo autocatalítico

En este modelo se han obtenido 2 energías de activación por cada sistema, ya que está compuesto por dos constantes cinéticas. En el apartado 2.5.2 se ha determinado la ecuación de la velocidad de reacción, que se indica en la ecuación 4.7.

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_2 + k_1 \cdot \alpha)(1 - \alpha) \quad (4.7)$$

Se ha vuelto a seleccionar el sistema 2 para detallar los pasos a seguir en la obtención de la energía de activación.



Para el modelo mecanístico se ha obtenido el grado de conversión en función del tiempo para cada sistema. En este nuevo modelo, además de  $\alpha$ , se ha calculado el primer término de la ecuación 4.4, es decir,  $\frac{d\alpha}{dt}$ . En la Tabla 4.8 se muestran los datos a una temperatura de 70°C.

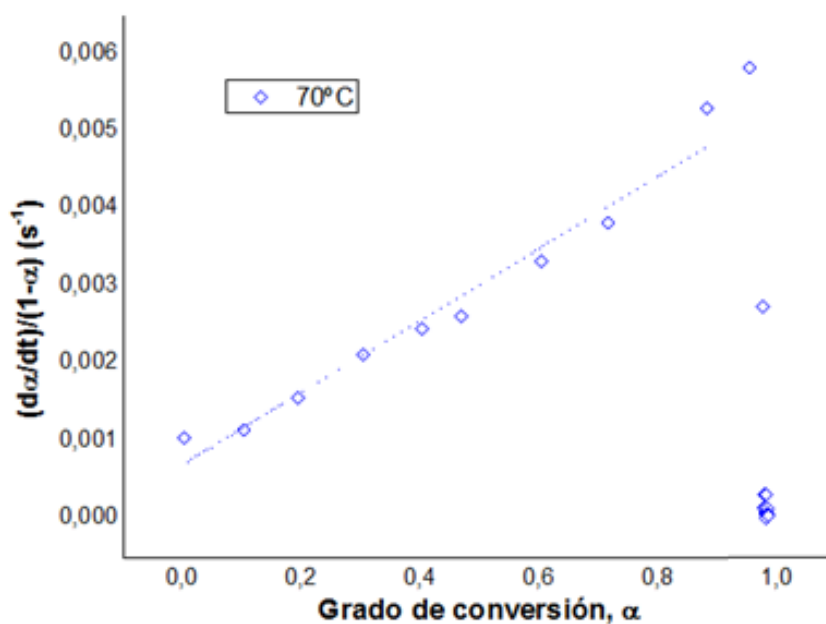
**Tabla 4.8.** *Tabla de tiempos, grado de conversión de grupos epoxi y velocidad de reacción para el sistema 2: DGEBA + MDAP + 5% Complejo a 70°C.*

Tiempo (s)	$\alpha$	$d\alpha/dt$
0	0,000	1,040
96	0,100	1,030
185	0,191	1,260
258	0,301	1,480
326	0,400	1,470
370	0,465	1,400
471	0,600	1,330
556	0,712	1,100
742	0,877	6,50E-01
927	0,954	2,60E-01
1112	0,977	6,39E-02
1297	0,977	3,18E-03
1483	0,978	6,85E-03
1668	0,980	6,10E-03
1854	0,980	1,35E-03
2038	0,981	9,93E-04
3334	0,981	2,18E-05
9442	0,981	2,36E-05
11478	0,981	8,72E-05
12682	0,981	1,10E-03
13180	0,982	2,57E-03
13735	0,984	2,05E-03
14291	0,984	9,36E-04
15217	0,985	5,99E-04
16698	0,985	3,50E-04

Una vez obtenidos los datos de la derivada se ha empleado la ecuación 4.8 para representar  $\frac{d\alpha}{dt} \frac{1}{(1-\alpha)}$  en función del grado de conversión de grupo epoxi a 70°C de temperatura en la Figura 4.18.

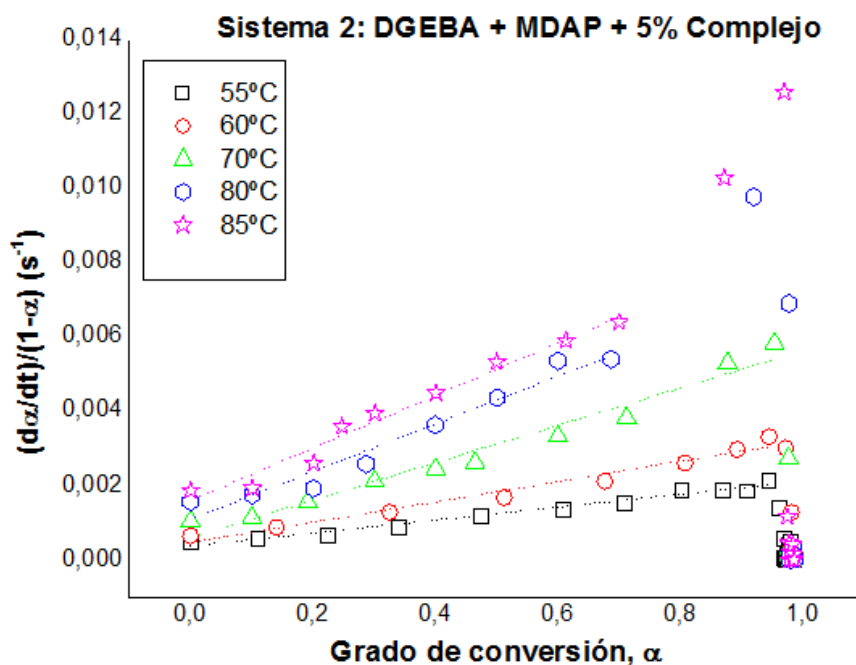
$$\frac{d\alpha}{dt} \frac{1}{(1-\alpha)} = k_2 + k_1 \cdot \alpha \quad (4.8)$$

Donde  $k_1$  es la pendiente y  $k_2$  la ordenada en el origen.



**Figura 4.18.** Representación de  $\frac{d\alpha}{dt} \frac{1}{(1-\alpha)}$  en función del grado de conversión del sistema 2: DGEBA + MDAP + 5% Complejo a 70°C.

Análogamente, se ha representado en la Figura 4.19 el gráfico de las 5 temperaturas estudiadas.



**Figura 4.19.** Representación de  $\frac{d\alpha}{dt} \frac{1}{(1-\alpha)}$  en función del grado de conversión del sistema 2: DGEBA + MDAP + 5% Complejo a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C.

Las ecuaciones de las rectas obtenidas se recogen en la Tabla 4.9.

**Tabla 4.9.** Constantes cinéticas  $k_1$  y  $k_2$  en función de la temperatura para el sistema 2: DGEBA + MDAP + 5% Complejo.

Temperatura (°C)	$k_1 \cdot 10^{-3} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_2 \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
55	$1,71 \pm 0,09$	$3,85 \pm 0,51$
60	$2,73 \pm 0,19$	$4,71 \pm 1,21$
70	$4,04 \pm 0,18$	$8,59 \pm 0,73$
80	$6,55 \pm 0,72$	$10,7 \pm 2,58$
85	$7,26 \pm 0,55$	$15,6 \pm 1,94$

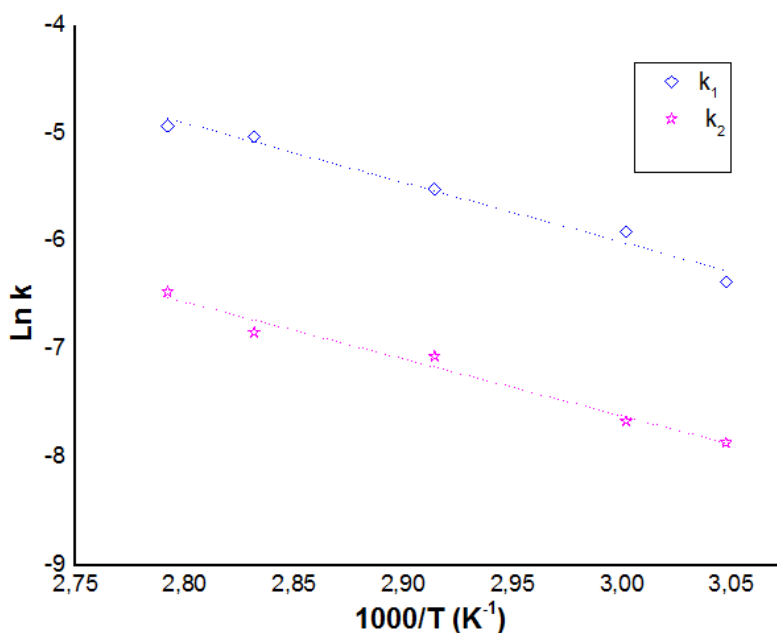
Teniendo en cuenta las constantes cinéticas, mediante la ecuación de Arrhenius (ecuación 4.9), se ha podido determinar la energía de activación.

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4.9)$$

Aplicando logaritmos:

$$\ln(k_i) = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.10)$$

Donde “i” toma los valores 1 y 2. Si representamos “ $\ln(k_i)$ ” frente a “ $1/T$ ” la pendiente de dicha recta es “ $E_a/R$ ”. Se representa la gráfica en la Figura 4.20 y los datos obtenidos de ella en la Tabla 4.10.

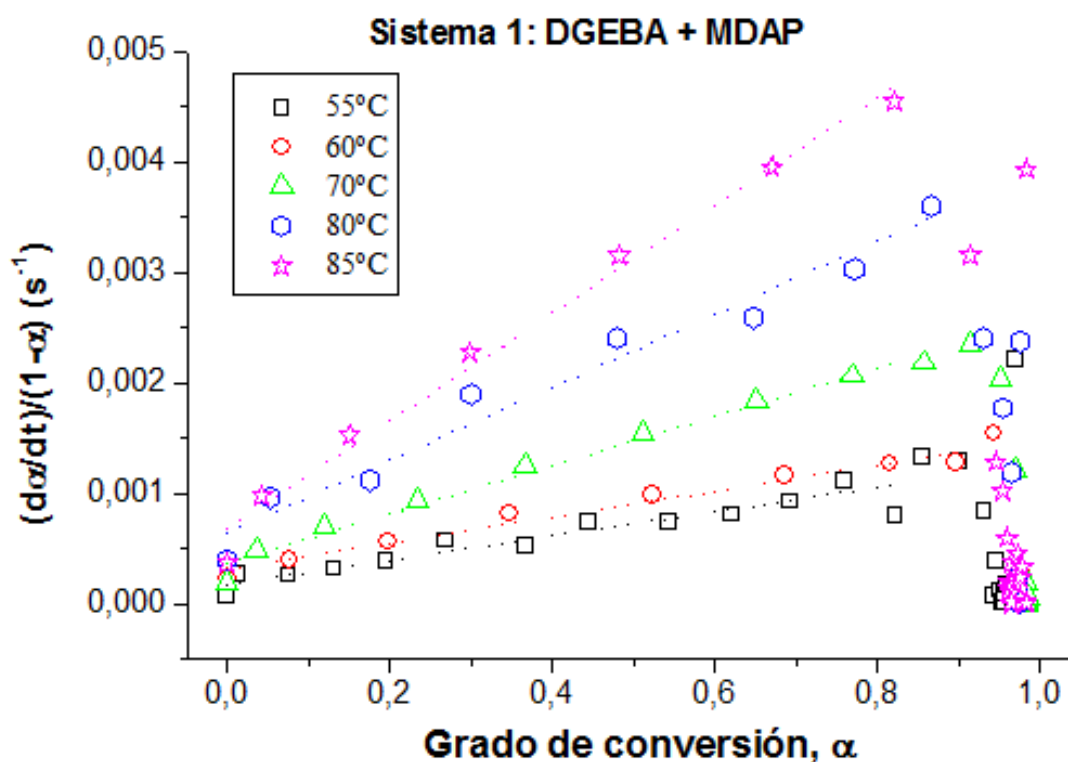


**Figura 4.20.** Representación del logaritmo natural de  $k$  en función del inverso de la temperatura del sistema 2: DGEBA + MDAP + 5% Complejo.

**Tabla 4.10.** Valores de la energía de activación del modelo autocatalítico para el sistema 2: DGEBA + MDAP + 5% Complejo.

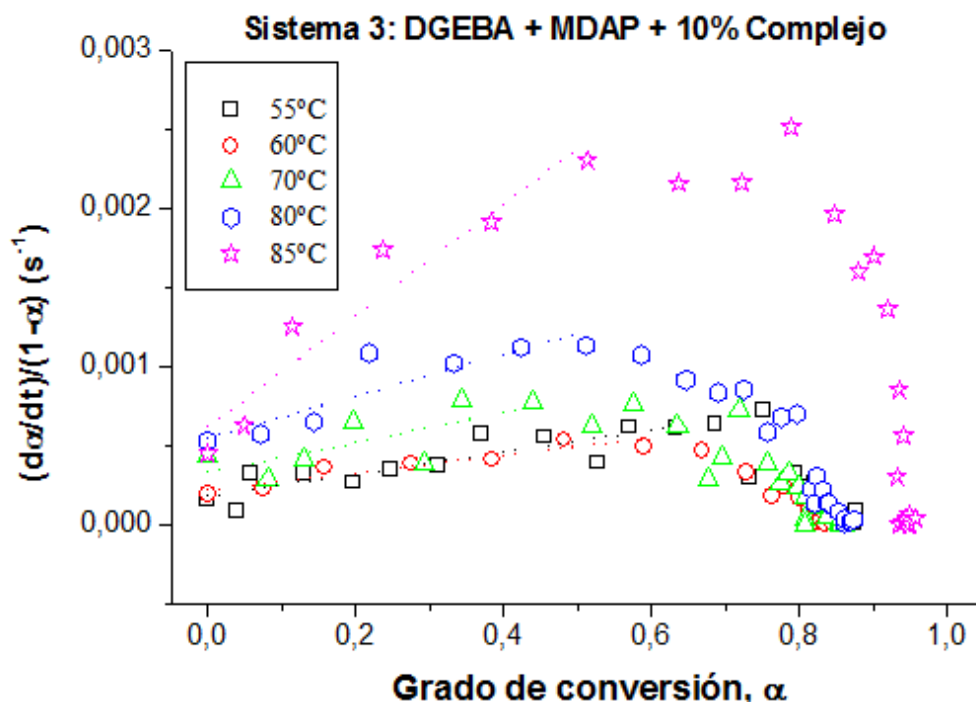
Sistema 2	Ec. k1	Ec. k2
Pendiente	-5,52 ± 0,46	-5,28 ± 0,44
Ordena en el origen	10,55 ± 1,36	8,22 ± 1,29
Constante de los gases (J/mol·K)	8,314	
Energía de activación (kJ/mol)	45,9 ± 3,9	43,9 ± 3,7

De forma análoga para los sistemas restantes se han representado las gráficas en las figuras 4.21 y 4.22



**Figura 4.21.** Representación de  $\frac{d\alpha}{dt} \frac{1}{(1-\alpha)}$  en función del grado de conversión del sistema 1: DGEBA + MDAP a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C.





**Figura 4.22.** Representación de  $\frac{d\alpha}{dt} \frac{1}{(1-\alpha)}$  en función del grado de conversión del sistema 3: DGEBA + MDAP + 10% Complejo a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C.

En la Tabla 4.11 se ha recogido el informe de los 3 sistemas.

**Tabla 4.11.** Valores de las constantes cinéticas a cada temperatura y valor de la energía de activación del modelo autocatalítico para los 3 sistemas.

Sistema	Temperatura (°C)	$k_1$ $10^{-3} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_2$ $10^{-3} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$E_{a1} \text{ (kJ/mol)}$	$E_{a2} \text{ (kJ/mol)}$
<b>DGEBA + MDAP</b>	55	$1,10 \pm 0,01$	$1,75 \pm 0,06$	<b><math>48,2 \pm 3,3</math></b>	<b><math>42,3 \pm 5,4</math></b>
	60	$1,26 \pm 0,01$	$2,97 \pm 0,03$		
	70	$2,21 \pm 0,01$	$3,68 \pm 0,05$		
	80	$3,31 \pm 0,02$	$6,38 \pm 1,24$		
	85	$4,89 \pm 0,02$	$6,78 \pm 1,08$		
<b>DGEBA + MDAP + 5% Complejo</b>	55	$1,71 \pm 0,09$	$3,85 \pm 0,51$	<b><math>45,9 \pm 3,9</math></b>	<b><math>43,9 \pm 3,7</math></b>
	60	$2,73 \pm 0,19$	$4,71 \pm 1,21$		
	70	$4,04 \pm 0,18$	$8,59 \pm 0,73$		
	80	$6,55 \pm 0,72$	$10,7 \pm 2,58$		
	85	$7,26 \pm 0,55$	$15,6 \pm 1,94$		
<b>DGEBA + MDAP + 10% Complejo</b>	55	$0,70 \pm 0,12$	$1,83 \pm 0,44$	<b><math>49,4 \pm 14,9</math></b>	<b><math>41,4 \pm 1,8</math></b>
	60	$0,55 \pm 0,08$	$2,20 \pm 0,29$		
	70	$0,95 \pm 0,40$	$3,32 \pm 1,02$		
	80	$1,32 \pm 0,28$	$5,52 \pm 0,85$		
	85	$3,53 \pm 0,51$	$6,19 \pm 1,44$		

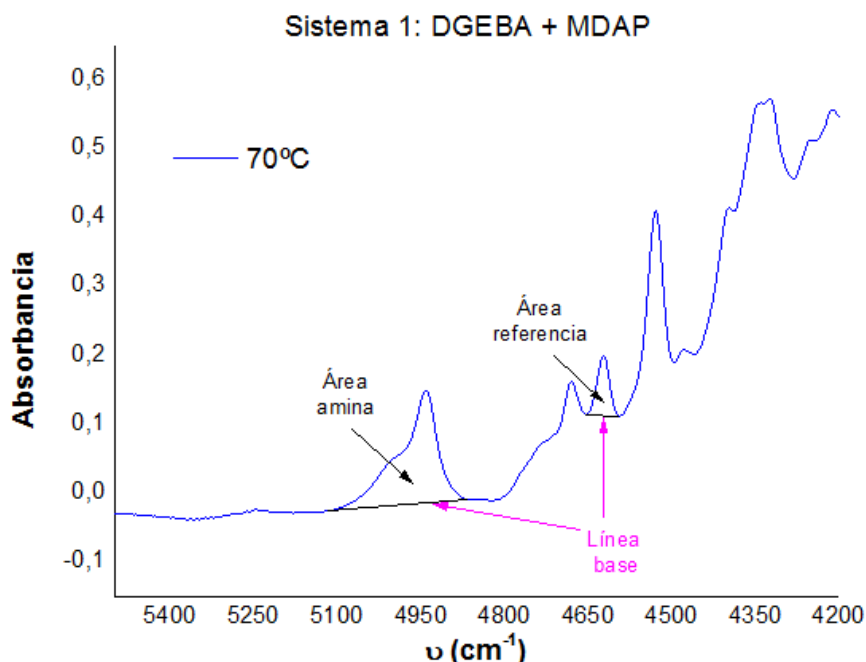
Para el modelo autocatalítico, las energías de activación en los 3 sistemas propuestos son similares. Reforzando el resultado obtenido anteriormente en el modelo isoconversional. Por tanto, tanto al variar la estequiometría como al añadir el complejo de inclusión a la mezcla, el mecanismo de la reacción no sufre ningún cambio.

### 4.3. Grado de conversión grupo amino primario

Como en el caso de los grupos epoxi, también puede calcularse una conversión en términos de los grupos amino primario ( $\beta$ ), a partir de los datos experimentales de espectroscopía infrarroja, mediante la siguiente ecuación:

$$\beta_{\text{Amina}} = \frac{\frac{A_{A,0} - A_{A,t}}{A_{R,0} - A_{R,t}}}{\frac{A_{A,0}}{A_{R,0}}} \quad (4.11)$$

Donde  $A_{R,0}$  y  $A_{R,t}$  son las áreas integradas de la banda de referencia definida para la conversión de grupos epoxi a tiempo 0 y a tiempo t, respectivamente, mientras que  $A_{A,0}$  y  $A_{A,t}$  son las áreas integradas de la banda de los grupos amino a tiempo 0 y a tiempo t, respectivamente, como se muestra en la Figura 4.23. Se ha tomado el mismo ejemplo que en el apartado 4.1, es decir, los espectros del sistema DGEBA + MDAP sin complejo a una temperatura de 70 °C.



**Figura 4.23.** Representación de la banda amina ( $4942 \text{ cm}^{-1}$ ) y de referencia ( $4623 \text{ cm}^{-1}$ ) del sistema 1: DGEBA + MDAP a 70°C.

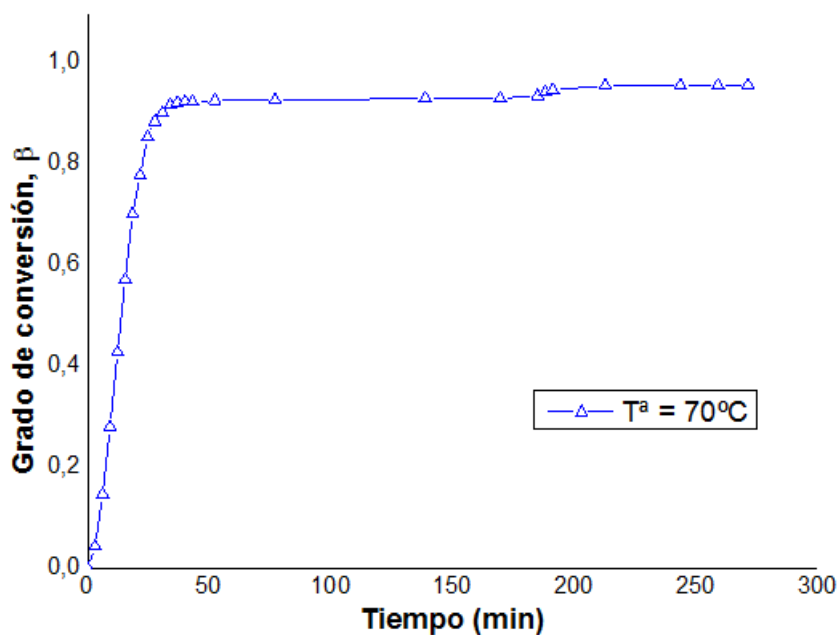


A continuación, se ha creado la Tabla 4.12 con los datos obtenidos (aplicando la ecuación 4.9) del área amina, del área de referencia y del grado de conversión de los grupos amino primarios en función del tiempo de la reacción.

**Tabla 4.12.** Grado de conversión de grupos amino primarios, área de referencia y área epoxi en función del tiempo para el sistema 1: DGEBA + MDAP a 70°C.

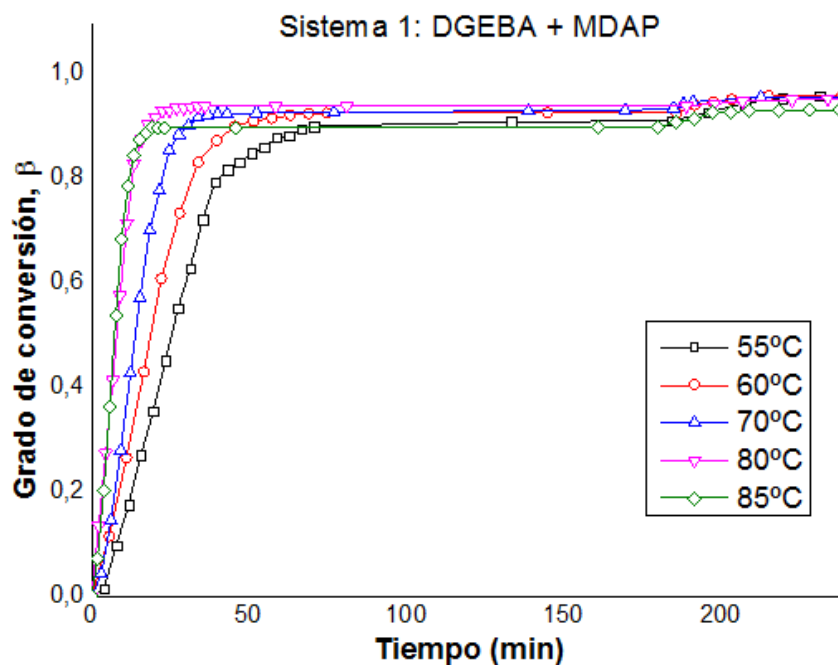
Tiempos (s)	Área de referencia	Área amina	$\beta$
0	2,2305	13,0624	0,0000
185	2,2059	12,3603	0,0432
370	2,2480	11,2330	0,1467
555	2,3126	9,7495	0,2801
740	2,3902	8,0068	0,4280
924	2,4771	6,2055	0,5722
1109	2,5712	4,4928	0,7016
1294	2,6429	3,4364	0,7780
1478	2,7030	2,3058	0,8543
1663	2,7623	1,8511	0,8856
1848	2,7884	1,5940	0,9024
2033	2,8050	1,3501	0,9178
2218	2,7997	1,2610	0,9231
2402	2,8212	1,2559	0,9240
2587	2,8241	1,2546	0,9241
3142	2,8239	1,2071	0,9270
4622	2,8346	1,2042	0,9275
8322	2,8295	1,1427	0,9310
10172	2,8348	1,1417	0,9312
11097	2,7588	1,0338	0,9360
11282	2,6951	0,8996	0,9430
11467	2,6290	0,8039	0,9478
12762	2,6170	0,6665	0,9565
14613	2,6042	0,6622	0,9566
15539	2,6075	0,6592	0,9568
16279	2,6180	0,6528	0,9574

En la Figura 4.24 se ha representado los datos obtenidos de la conversión  $\beta$  en función del tiempo. Como sucedió en el estudio de la conversión de grupos epoxi, en los primeros instantes de la reacción aumenta el grado de conversión. Cuando pasamos de los 30 minutos de curado, el grado de conversión permanece prácticamente constante en torno al 92%. Una vez realizado el postcurado (180 minutos), observamos que reacciona hasta llegar a un valor aproximado del 95%.



**Figura 4.24.** Representación del grado de conversión de grupos amino primario en función del tiempo para el sistema 1: DGEBA + MDAP a 70°C.

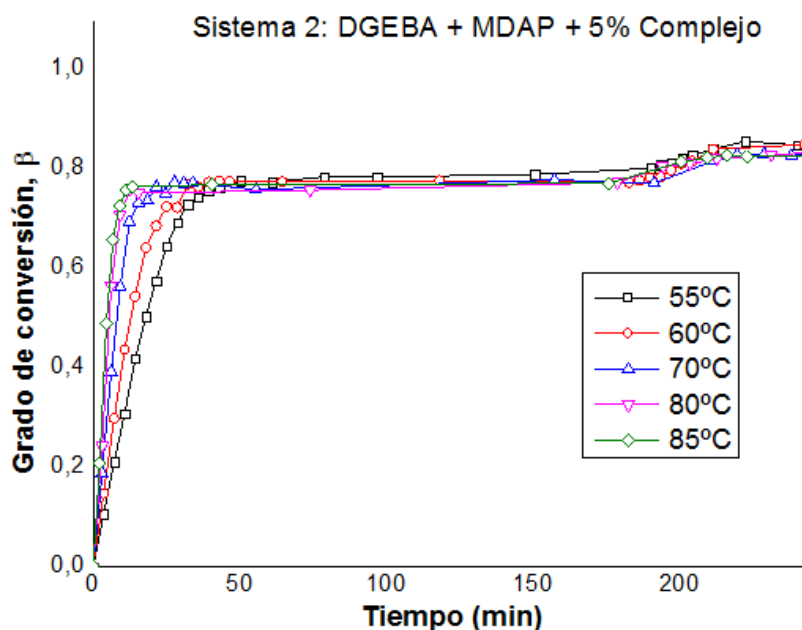
Se ha realizado la misma operación para obtener los grados de conversión  $\beta$  para las diferentes temperaturas del sistema 1. En la figura 4.25 queda representado.



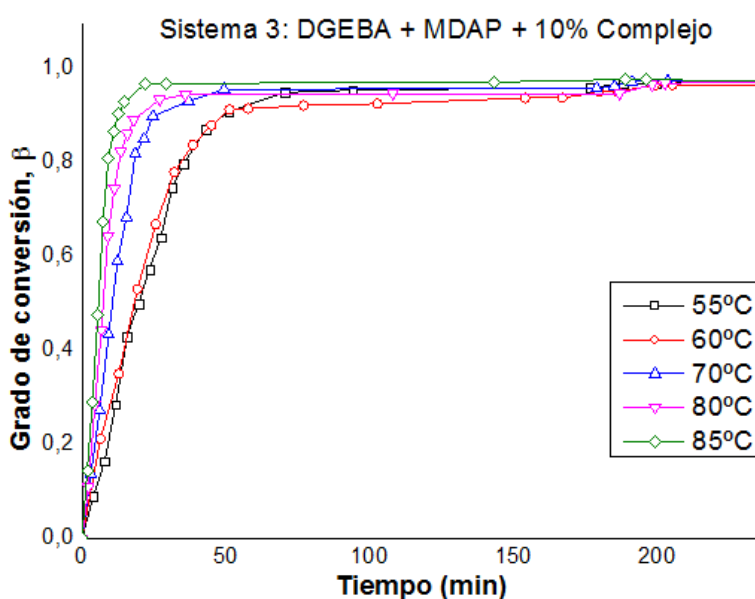
**Figura 4.25.** Representación del grado de conversión de grupos amino primario en función del tiempo para el sistema 1: DGEBA + MDAP a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C.

Los grados de conversión de grupos amina conseguidos para el primer sistema oscilan entre el 90% - 93% durante el curado de la reacción, llegando a un máximo del 96% en el postcurado. También se puede ver que según se incrementa la temperatura, la velocidad de la reacción aumenta.

Procediendo de forma análoga, se ha obtenido la  $\beta$  para los dos sistemas restantes. Se ha representado en la figura 4.26 y 4.27 para el sistema 2 y 3, respectivamente.



**Figura 4.26.** Representación del grado de conversión de grupos amino primario en función del tiempo para el sistema 2: DGEBA + MDAP + 5% Complejo a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C.

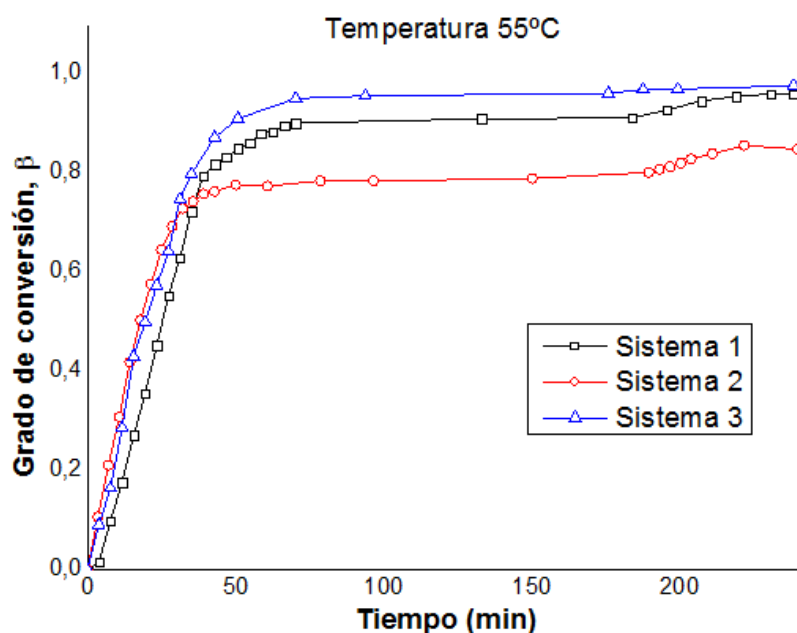


**Figura 4.27.** Representación del grado de conversión de grupos amino primario en función del tiempo para el sistema 3: DGEBA + MDAP + 10% Complejo a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C.

En el sistema 2 el grado de conversión de grupos amina primarios está en torno al 75% a los 180 minutos, llegando a un 85% después del postcurado. En el sistema 3 el valor de la conversión en el curado se sitúa sobre el 95% llegando al 98% en el postcurado.

En todos los sistemas queda reflejado que un aumento de temperatura, supone un aumento en la velocidad de la reacción.

En la Figura 4.28 se ha representado el grado de conversión de grupos amino primarios para la temperatura de 55°C.



**Figura 4.28.** Grado de conversión de grupos amino primario para los 3 sistemas a 55°C.

Comparando los tres sistemas se observa que la velocidad con la que reaccionan los grupos amino primario es muy parecida en los 3 sistemas, mientras que el grado de conversión obtenido en la reacción sigue la tendencia  $\beta_{\text{sist3}} > \beta_{\text{sist1}} > \beta_{\text{sist2}}$ .

El resultado obtenido es el esperado puesto que como se detalló en la Tabla 4.3 las concentraciones iniciales de los grupos amino primario se definen como  $[A]_{0,\text{sist3}} < [A]_{0,\text{sist1}} < [A]_{0,\text{sist2}}$ , o lo que es lo mismo, cuanto más cantidad de amina en exceso contenga la mezcla (con una misma cantidad de epoxi) menor grado de conversión se obtiene.

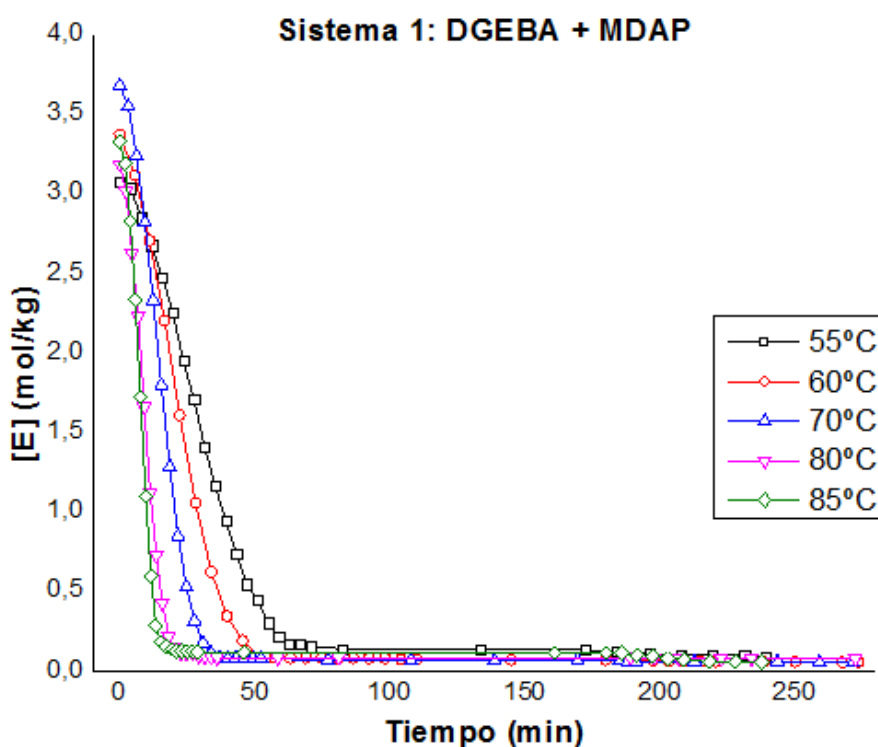
#### 4.4. Concentraciones de grupos epoxi y amina primarios

La concentración de grupos epoxi (Ecuación 4.12),  $[E]$ , y de grupos amina primarios (Ecuación 4.13),  $[A]$ , se ha calculado directamente a partir de  $\alpha$  y  $\beta$ , considerando la concentración inicial de grupos epoxi y amino primarios como  $[E]_0$  y  $[A]_0$  (Obtenidas en las Tablas 4.2 y 4.3).

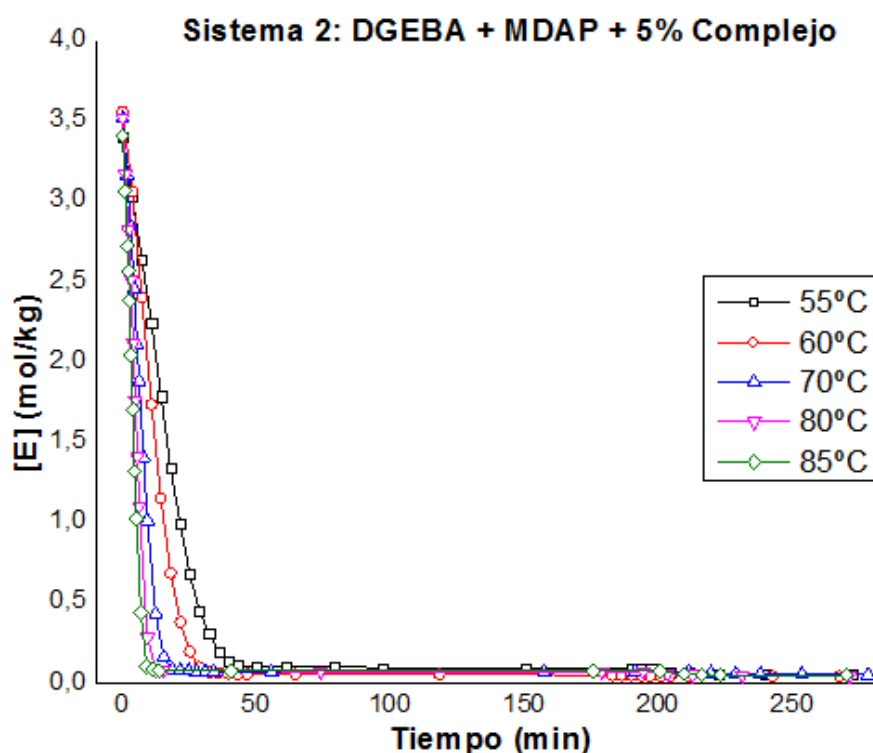
$$[E] = [E]_0 \cdot (1 - \alpha) \quad (4.12)$$

$$[A] = [A]_0 \cdot (1 - \beta) \quad (4.13)$$

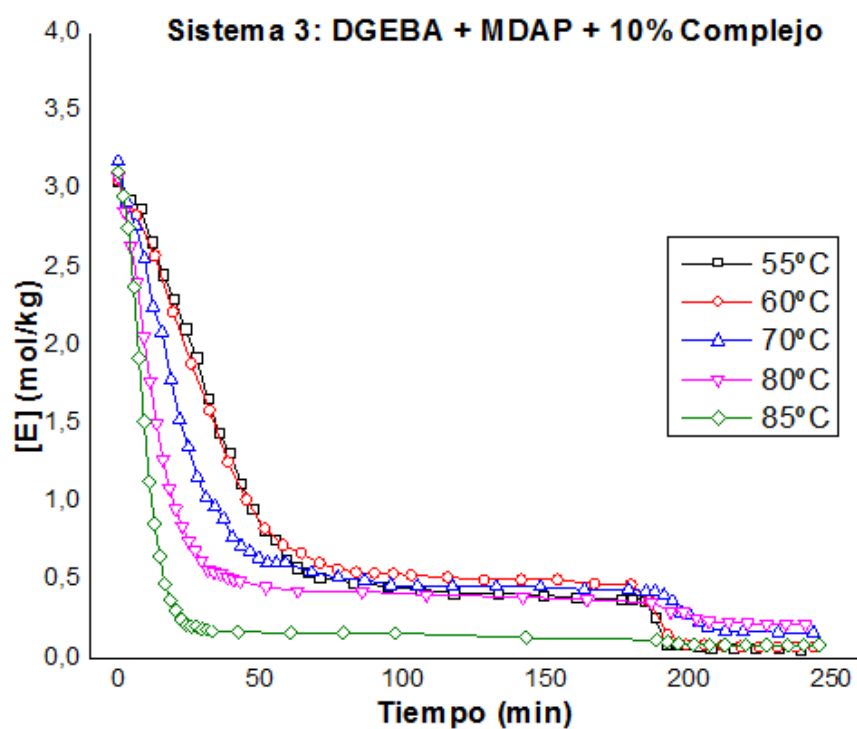
En las Figuras 4.29, 30, 31 se ha representado las gráficas siguiendo la ecuación 4.10 para los 3 sistemas.



**Figura 4.29.** Representación de la concentración de grupos epoxi en función del tiempo para el sistema 1: DGEBA + MDAP a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C.



**Figura 4.30.** Representación de la concentración de grupos epoxi en función del tiempo para el sistema 2: DGEBA + MDAP + 5% Complejo a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C.



**Figura 4.31.** Representación de la concentración de grupos epoxi en función del tiempo para el sistema 3: DGEBA + MDAP + 10% Complejo a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C.



Comparando el gráfico de concentraciones de los diferentes sistemas, se observa que a tiempos de curado suficientemente altos la concentración de grupos epoxi para los 3 sistemas tiende a 0, es decir, reacciona prácticamente en su totalidad.

A continuación, se representa la concentración de amina primaria, siguiendo la ecuación 4.11, para los 3 sistemas en la Figura 32, 33 y 34.

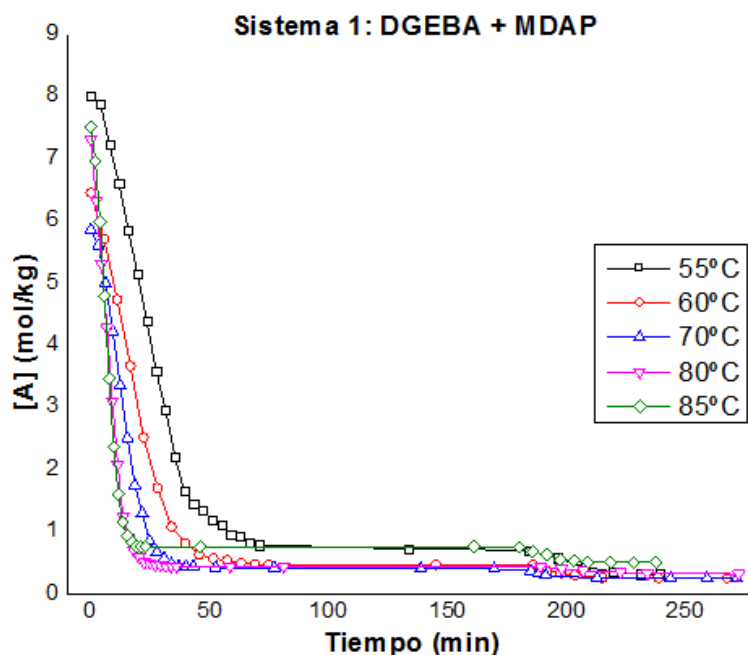


Figura 4.32. Representación de la concentración de grupos amino primario en función del tiempo para el sistema 1: DGEBA + MDAP a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C.

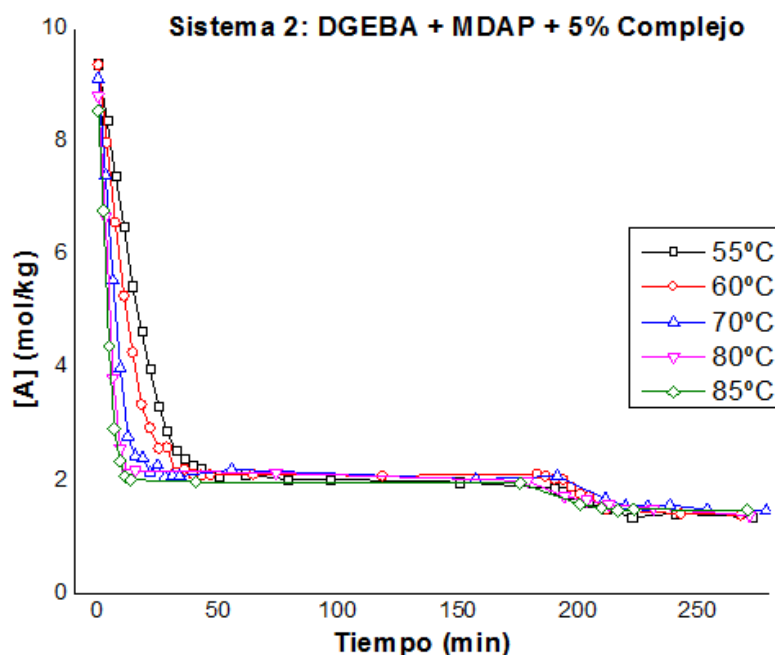
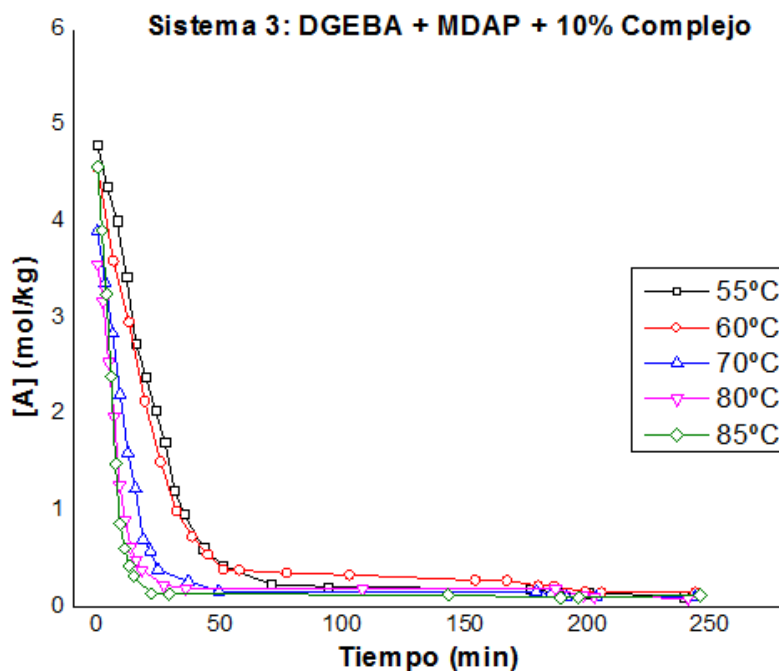


Figura 4.33. Representación de la concentración de grupos amino primario en función del tiempo para el sistema 2: DGEBA + MDAP + 5% Complejo a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C.



**Figura 4.34.** Representación de la concentración de grupos amino primario en función del tiempo para el sistema 3: DGEBA + MDAP + 10% Complejo a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C.

Comparando las gráficas se observa que para el sistema 3 la concentración de grupos amino primario tiende a 0, es decir, la banda amina prácticamente desaparece, mientras que para los sistemas 1 y 2, el exceso de amina en la mezcla no permite que reaccione en su totalidad.

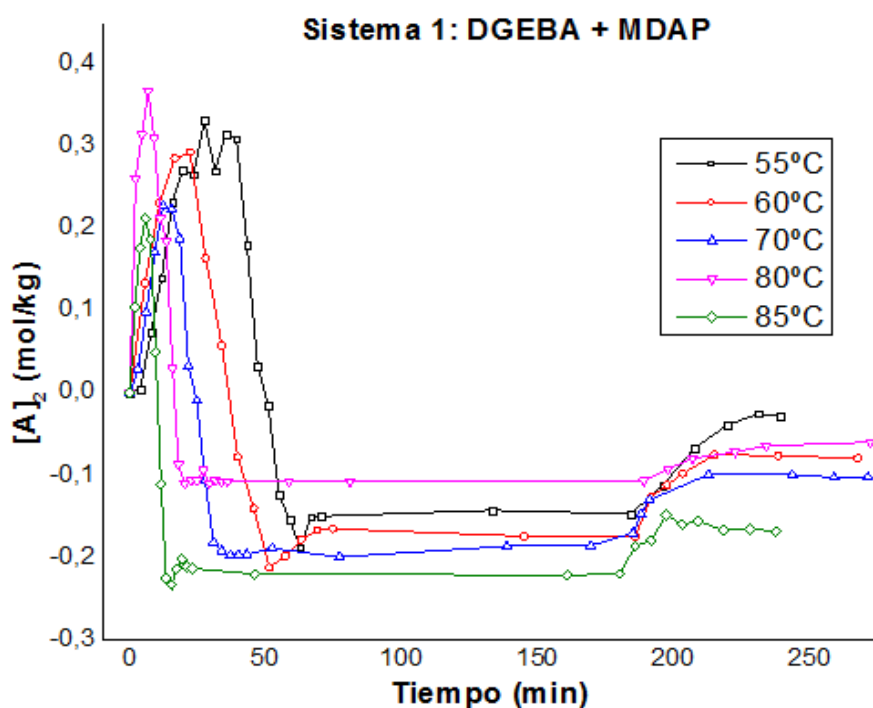
#### 4.5. Concentraciones de amina secundaria y terciaria

Para realizar el cálculo de las concentraciones de amina secundaria y amina terciaria se ha seguido la ecuación 4.14 y ecuación 4.15, respectivamente.

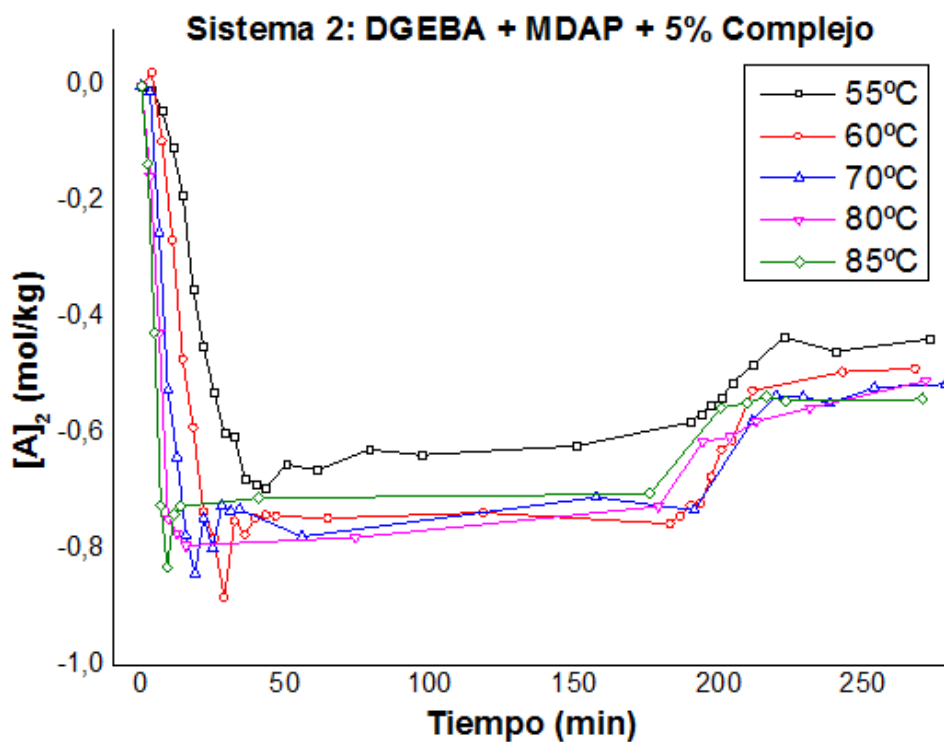
$$[A]_2 = [A]_0 \cdot (\beta - \alpha) \quad (4.14)$$

$$[A]_3 = [A]_0 \cdot (\alpha - \beta/2) \quad (4.15)$$

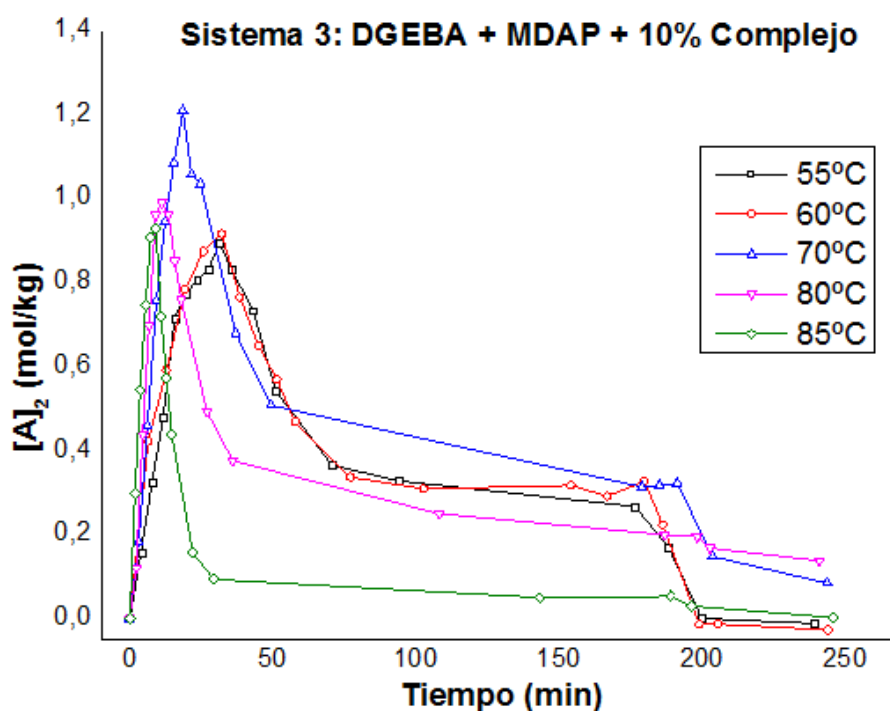
En la Figura 4.35, 36 y 37 se han representado las concentraciones de amina secundaria en función del tiempo de los 3 sistemas propuestos.



**Figura 4.35.** Representación de la concentración de grupos amino secundarios en función del tiempo para el sistema 1: DGEBA + MDAP a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C.



**Figura 4.36.** Representación de la concentración de grupos amino secundarios en función del tiempo para el sistema 2: DGEBA + MDAP + 5% Complejo a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C.

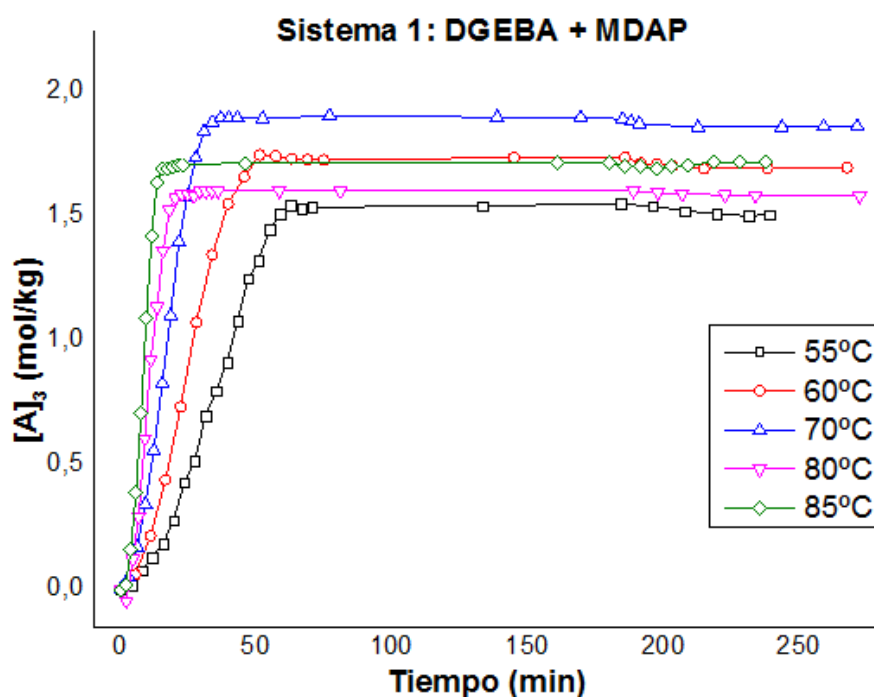


**Figura 4.37.** Representación de la concentración de grupos amino secundarios en función del tiempo para el sistema 3: DGEBA + MDAP + 10% Complejo a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C.

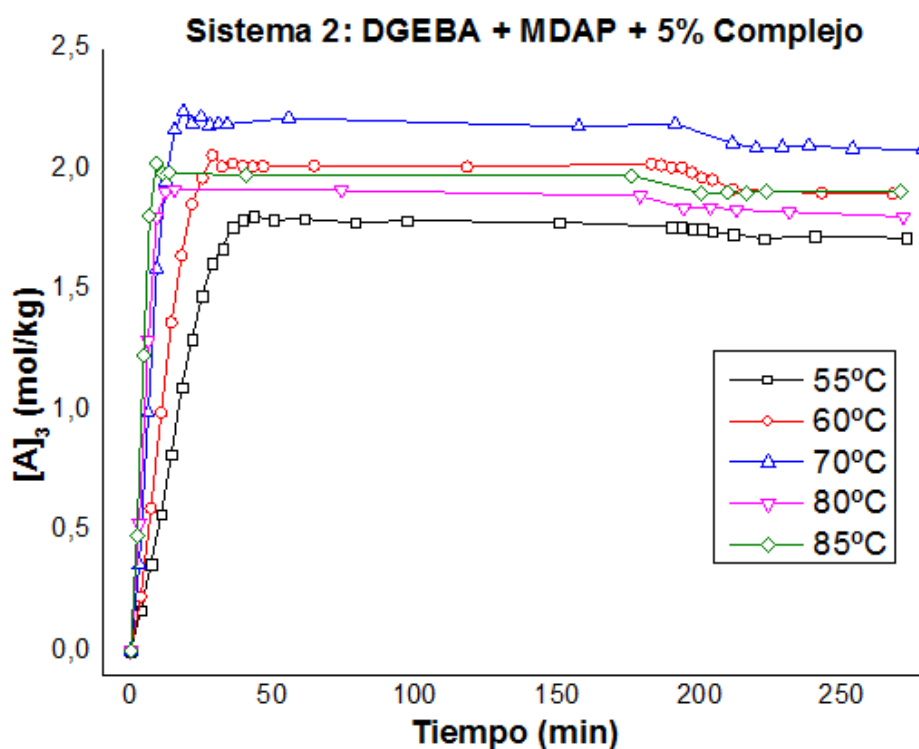
En el sistema 3 en los primeros instantes de la reacción se genera un pico, de valor prácticamente constante en todas las temperaturas, que decae rápidamente. A continuación se estabiliza hasta llegar al instante que comienza el postcurado que tiende a cero.

Para los sistemas 1 y 2 se observa concentraciones de amina secundaria negativas, esto es debido a que la ecuación que define la concentración se realiza para la estequiometría 2DGEBA:1MDAP. En nuestros sistemas se ha variado la estequiometría y por tanto, esta es la razón de las concentraciones negativas.

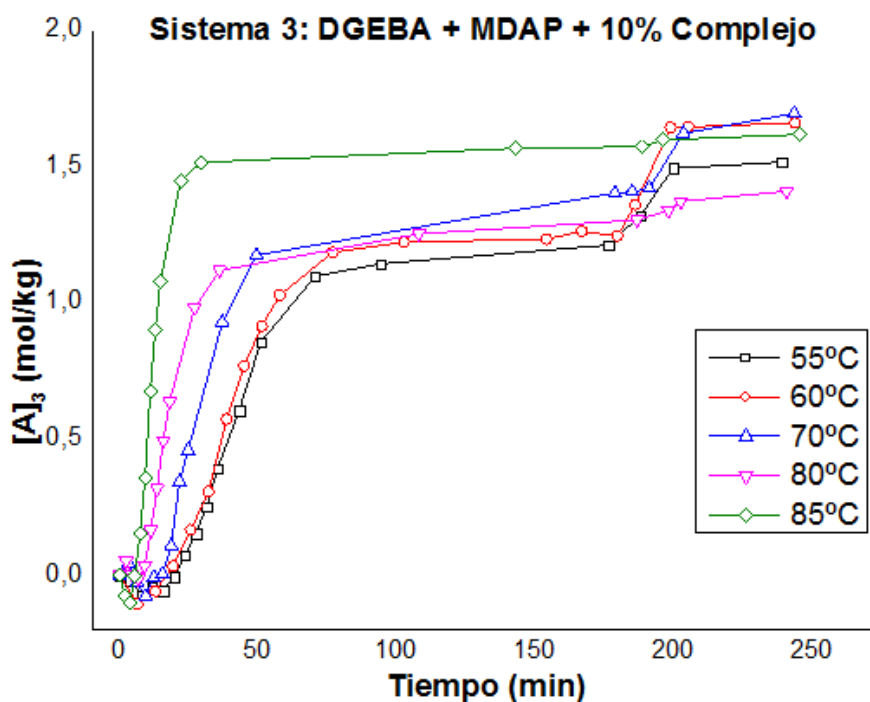
En la Figura 4.38, 39 y 40 se han representado las concentraciones de amina terciaria en función del tiempo de los 3 sistemas propuestos.



**Figura 4.38.** Representación de la concentración de grupos amino terciarios en función del tiempo para el sistema 1: DGEBA + MDAP a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C.



**Figura 4.39.** Representación de la concentración de grupos amino terciarios en función del tiempo para el sistema 2: DGEBA + MDAP + 5% Complejo a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C.



**Figura 4.40.** Representación de la concentración de grupos amino terciarios en función del tiempo para el sistema 3: DGEBA + MDAP + 10% Complejo a 55°C, 60°C, 70°C, 80°C y 85°C.

En los sistemas 1 y 2 se observa una velocidad excesivamente alta en la concentración de amina terciaria. Además en el postcurado tiende a disminuir dicha concentración. La razón por la que sucede esto es la misma que la comentada en la concentración de amina secundaria, la ecuación que sigue la concentración de amina terciaria es válida para la estequiometría 2DGEBA:1MDAP.

De nuevo por razones estequiométricas, en el tercer sistema se observa en el inicio de la reacción concentraciones de amina terciaria negativas.

## CAPÍTULO 5. Resumen de resultados más relevantes y conclusiones

---



- Se ha demostrado que la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier en el rango cercano permite, con precisión, realizar seguimientos de procesos de curado epoxi-amina.
- La velocidad de la reacción epoxi-amina en los sistemas estudiados aumenta con la temperatura y la estequiometría inicial cuando la concentración relativa de amina aumenta respecto a la concentración de epoxi.
- Se realizaron análisis cinéticos mediante dos métodos: i) “isoconversional” y ii) mecanístico autocatalítico. En ambos casos se obtuvo una pseudo o aparente energía de activación de unos 42 kJ/mol coincidente con otros resultados obtenidos para sistemas reactivos similares epoxi-amina.
- El hecho de haber obtenido similares energías de activación en todos los casos estudiados sugiere que el mecanismo de la reacción es independiente tanto de la estequiometría epoxi:amina de la mezcla reactiva inicial como de la presencia de complejos de inclusión DGEBA- $\gamma$ -CD.
- El empleo de complejos de inclusión DGEBA- $\gamma$ -CD en lugar del monómero simple DGEBA convencional asegura simplemente cambios en la estructura final de los materiales y por tanto de sus propiedades pero, en ningún momento, cambios en el proceso de síntesis de los mismos. Por tanto, en el supuesto de incorporar estos nuevos sistemas a los protocolos de producción industrial, en principio, no debería ser necesario realizar cambios evitando costes no deseados.



## CAPÍTULO 6. Bibliografía

---



1. Kinloch, A.J., Shaw. S.J., and Hunston. D.L. (1983) Deformation and fracture behavior of a rubber-toughened epoxy: Microstructure and fracture studies.
2. Tanaka, I., Yamada. T., Aragón-Salamanca, A., Kodama, T., Miyaji, T., Kouji Ohta, Arimoto, N., 2000, *ApJ* 528,123
3. Pascault, J. P.; Verdu, J.; Williams, R. J. J. *Thermosetting Polymers*; Marcel Dekker: New York, 2002.
4. Verchere, D.; Pascault, J. P.; Saterau, H.; Moschiar, S. M.; Riccardi, C. C.; Williams, R. J. J. *J. Appl. Polym. Sci.* 1991, 43, 701.
5. Williams, R. J. J.; Rozenberg, B. A.; Pascault, J. P. *Adv. Polym. Sci.* 1997, 128, 95.
6. Gustavo González-Gaitano, Gloria Tardajos, Juan Carlos Flores, Javier González-Benito. *Supramolecular Epoxy Thermosets based on Cyclodextrin Complexes*. 2013.
7. Gustavo González-Gaitano a; Javier González-Benito Pseudorotaxanes of Cyclodextrin and Diglycidyl Ether of Bisphenol A as Precursors of New Intramolecularly Reinforced Epoxy-based Thermosets *Supramolecular Chemistry*, April–May 2008 Vol. 20 (3), pp. 335–344.
8. González-Benito, J.; Esteban, I. *Colloid Polym. Sci.* 2005, 283, 559.
9. Olmos, D.; González-Benito, J. *Colloid Polym. Sci.* 2006, 284, 654.
10. José María Arroyo Martínez, Dania Olmos Díaz. *Estudio de la morfología interfacial en materiales compuestos de matriz epoxi modificada y fibras de vidrio*. 2010.
11. Boey FYC, Yap BH, Chia L. Microwave curing of epoxy-amine system- effect of curing agent on the rate enhancement. *Polymer testing* 1999; 18: 93-109.
12. *Estudio del curado de materiales compuestos por un sistema epoxi y partículas elastoméricas*, Jose María Moranco Llena, 1996.
13. Paola Danitza Castrillo, Francisco Javier González-Benito, Dania Olmos. *Preparacion, caracterización y análisis de materiales nanocompuestos basados en sistemas epoxi-caolín* 2010.
14. Ellis. B. *Chemistry and technology of epoxy resins*; Glasgow, Blackie, 1933.
15. Pluddemann E. P., *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York, 1982.
16. Pascault J. P., Sautereau H., Verdu J., Williams R. J. J. *Thermosetting Polymers*, Capítulos 2 y 5, Marcell Decker, 2002.
17. Dania Olmos, Francisco Javier González-Benito, Antonio Aznar. *Materiales compuestos epoxi-sílice: estudio de interfaces* 2003.
18. Horie K., Hiura H., Sawada M., Mita L., Kambe H., *Journal of Polymer Science: Part A-1*, 8, 1357. 1970.
19. Marcelo Velázquez. *Tecnología de las ciclodextrinas*. 2010.
20. Gerardo Martínez, Marián a. Gómez *Ciclodextrinas: complejos de inclusión con polímeros*. 2007.
21. Tabushi, I. *J. Am. Chem. Soc.* 99, 7100. 1977
22. VanEtten, L. R.; Sebastian, F. J.; Clowes, A. G.; Bender, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* 89, 3242 1967.
23. Breslow, R. *J. Am. Chem. Soc.* 100, 3227. 1978.
24. D'Souza, V. T.; Bender, M. L. *Acc. Chem. Res.* 20, 146. 1987.
25. Wenz, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 33, 803 (1994).



26. Francisco Javier González-Benito, Gustavo González-Gaitano. Pseudorotaxanes of Cyclodextrin and Diglycidyl Ether of Bisphenol A as Precursors of New Intramolecularly Reinforced Epoxy-based Thermosets.
27. Javier Hernández Obregón. Receptores moleculares. Las ciclodextrinas.
28. Cramer, F.; Saenger, W.; Spatz, H. J. Am. Chem. Soc. 89, 14. 1967.
29. Wood, D.; Hruska, A.; Saenger, W. J. Am. Chem. Soc. 99, 1735. 1977.
30. Flory P. J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press: Ithaca 1953.
31. Stockmayer W. H., Journal of chemical physics, 11, 45. 1943; Stockmayer W. H. Journal of chemical physics, 12, 125. 1944.
32. Dania Olmos, Francisco Javier González-Benito. Colloid and polym Sci, 284, 654. 2006.
33. López-Quintela A., Prendes P., Pazos-Pellín M. y col. Macromolecules, 31, 4770. 1998.
34. F.Mikes, J.Gonzalez-Benito, J.Baselga, J Polym Sci Part B Polym Phys, 42, 64. 2004.
35. D.Olmos, A.J.Aznar, J.Baselga y col., J Colloid Interf Sci, 267, 117. 2003.
36. J.Gonzalez-Benito, I. Esteban, Colloid Polym Sci, 283, 559. 2005.
37. F.Mikes, J.Gonzalez-Benito, B.Serrano y col., Polymer, 43, 4331. 2002.
38. M.Wang, Y.Yu, X.Wu y col., Polymer, 45, 1253. 2004.
39. J.G.Iglesias, J.Gonzalez-Benito, A.J.Aznar y col., J. of Colloid and Interface Science, 250, 251. 2002.
40. D.Olmos, R.Lopez-Moron y J.Gonzalez-Benito, Composites Science and Technology, 66, 2758. 2006
41. Dpt. De física universidad Carlos III Madrid. Principios básicos de la espectrometría infrarroja por transformada de Fourier. 2001.
42. Rubén Pantaleón. Dinámica molecular en polimetilmetacrilato: Efecto de la carga de nanopartículas de sílice en los correspondientes materiales compuestos. 2009.
43. Jon Chivite, Francisco Javier González-Benito. Estudio por fluorescencia intrínseca y FT-NIR del efecto de la presencia de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> en las transiciones térmicas del PS. 2010.